

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-241427

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/083

(21)Application number : 2002-040892

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.02.2002

(72)Inventor : FUJIKAWA HIROYUKI

FUJIMOTO MASAMI

KOBORI NAOKUNI

TAYA MASAOKI

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having high developing property, fixing property, offset resistance and blocking resistance and excellent durability.

SOLUTION: The toner is produced by using a binder resin which comprises a vinyl polymer (A) having at least one of carboxyl groups, acid anhydride groups and monoester groups thereof, and a vinyl polymer (B) having an epoxy group as the structural components and which contains a crosslinked product produced by the reaction of the functional groups in the above polymers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the toner which contains binding resin and a coloring agent at least, this binding resin makes a constituent the polymer B which has the polymer A which has the reactant functional group a at least and a functional group a, and the functional group b which reacts. Come to contain at the rate of a mass ratio of $A/B=98/2-2/98$, and it has the structure of cross linkage to which this functional group a and a functional group b come to react. The toner characterized by for the unit mass per functional-group number of equivalent in this polymer A and Polymer B (K_a , K_b) being 1×10^2 thru/or 1×10^6 g/mol, respectively, and the products ($K_a K_b$) of K_a and K_b being 1×10^4 thru/or 1×10^{11} .

[Claim 2] The toner according to claim 1 characterized by for the unit mass per functional-group number of equivalent in this polymer A and Polymer B (K_a , K_b) being 5×10^2 thru/or 5×10^5 g/mol, respectively, and the products ($K_a K_b$) of K_a and K_b being 1×10^5 thru/or 1×10^{10} .

[Claim 3] The toner according to claim 1 or 2 characterized by for the unit mass per functional-group number of equivalent in this polymer A and Polymer B (K_a , K_b) being 1×10^3 thru/or 1×10^5 g/mol, respectively, and the products ($K_a K_b$) of K_a and K_b being 1×10^6 thru/or 1×10^9 .

[Claim 4] The toner according to claim 1 to 3 with which the ratio (K_a/K_b) of K_a and K_b is characterized by being 5×10^{-4} thru/or 2×10^3 in these polymers A and B.

[Claim 5] The toner according to claim 1 to 4 characterized by for peak molecular weight (M_pA , M_pB) being 3,000 thru/or 800,000, and being $(M_pA/K_a) \times (M_pB/K_b) = 1 \times 10^{-4}$ thru/or 1×10^7 , respectively in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in these polymers A and B.

[Claim 6] The toner according to claim 1 to 5 characterized by the ratio (M_w/M_n) of weight average molecular weight (M_w) and mass average molecular weight (M_n) being $M_w/M_n \leq 100$, respectively in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in these polymers A and B.

[Claim 7] The toner according to claim 1 to 6 characterized by functional groups a being a carboxyl group, an acid-anhydride radical, and either of the monoester radical in this polymer A.

[Claim 8] The toner according to claim 7 characterized by the acid numbers of THF extractives being 0.1 thru/or 100 mgKOH/g in this polymer A.

[Claim 9] The toner according to claim 1 to 6 characterized by a functional group b being an epoxy group in this polymer B.

[Claim 10] The toner according to claim 1 to 9 with which at least one side of these polymers A and B is characterized by being a vinyl system polymer.

[Claim 11] The toner according to claim 10 with which at least one side of these polymers A and B is characterized by being styrene / acrylic copolymer.

[Claim 12] The toner according to claim 1 to 11 with which this binding resin is characterized by containing the low-molecular-weight polymer C further.

[Claim 13] The toner according to claim 12 characterized by peak molecular weight being 3,000 thru/or 40,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this low-molecular-weight polymer C.

[Claim 14] The toner according to claim 12 or 13 characterized by the rates of a mass ratio of this polymer A, Polymer B, and Polymer C being $C/(A+B) = 98/2-30/70$.

[Claim 15] The toner according to claim 12 to 14 characterized by this low-molecular polymer C being a vinyl system polymer.

[Claim 16] The toner according to claim 1 to 15 with which this coloring agent is characterized by being a magnetic oxide of iron.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner used for the recording method like a xerography, an electrostatic recording method, magnetic recording, and the toner jet recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a xerography, although many approaches are learned as indicated by a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. Generally use the photoconductivity matter and an electric latent image (electrostatic latent image) is formed on a photo conductor with various means. Subsequently, after developing this latent image using a toner and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, It is established with heating, a pressure, heating pressurization, or a solvent steam, and a duplication is not obtained, the toner which remained without imprinting on a photo conductor is cleaned by various approaches, and the above-mentioned process is repeated.

[0003] In recent years, such a reproducing unit has also been developing more a miniaturization, the formation of twist lightweight, and the engine performance that improvement in the speed and the further high-reliability are investigated more severely, consequently is required of a toner reflecting commercial-scene needs which are changing, such as compound-izing and personal-izing.

[0004] For example, although it is related with the process fixed to imprint sheets, such as paper, in a toner image and various approaches and equipment are proposed and developed, the present most general approach is a heating sticking-by-pressure method with a heat roller. The heating sticking-by-pressure method with a heat roller has the very good thermal efficiency at the time of a toner image being fixed to it on an established sheet, in order to contact the heat roller front face which formed the front face with the ingredient which has a mold-release characteristic to a toner under pressurization of the toner image of an established sheet of a heating roller front face and the toner image of an established sheet, and it can be established quickly.

[0005] However, the heat roller fixing method used abundantly conventionally [above-mentioned] In order to prevent the so-called offset phenomenon which a toner transfers to poor fixing by changing the temperature of a heat roller by passage or other external factors of imprint material, and a heating roller While maintaining a heating roller to the optimal temperature requirement, for that having to enlarge the heat capacity of a heating roller or a heating object and needing big power for this, it results in causing enlargement and the temperature up inside the plane of image formation equipment.

[0006] Then, from the former, a toner was not made to adhere to a fixing roller front face, or the means of various many ways has been proposed in order to raise low-temperature fixing. For example, in order to form a roller front face by the ingredient and silicone rubber which were excellent in the mold-release characteristic to the toner, fluororesin, etc. and to prevent fatigue of offset prevention and a roller front face further, covering a roller front face with the thin film of the good liquid of a mold-release characteristic like silicone oil is performed. However, in that offset of a toner is prevented, although it is very effective, since the equipment for supplying the liquid for offset prevention is required, an anchorage device becomes complicated too, and this approach has the trouble of equipment being enlarged.

[0007] Therefore, in order to realize fixable [efficient], attaining fixable [to the good imprint material of toner *****], offset prevention, etc., in addition to the above anchorage devices, the place undertaken to the property of a toner becomes very large.

[0008] That is, from a viewpoint especially of an offset prevention technique, the present condition of the offset-proof method by supply of an offset prevention liquid is that development of a high toner of the large offset-proof nature of a fixing temperature field is desired strongly desirable rather. Then, since the mold-release characteristic of the toner itself is increased, the method which adds waxes which are enough fused at the time of heating, such as low molecular weight polyethylene and low-molecular polypropylene, is also proposed.

[0009] Making a wax contain as a release agent in the particle of a toner is known. For example, it is indicated by JP,52-3304,B, 52-3305, and JP,57-52574,A.

[0010] Furthermore, making JP,3-50559,A, 2-79860, 1-109359, JP,62-14166,A, 61-273554, 61-94062, 61-138259, 60-252361, 60-252360, and a 60-217366 official report contain a wax to a toner particle is indicated.

[0011] These waxes are used for improvement in the offset-proof nature at the time of the low temperature of a toner, and an elevated temperature, and the improvement in fixable at the time of low-temperature fixing. When the development nature of a toner fell according to the temperature up of the inside of a plane [**** / worsening the

blocking resistance of a toner] and a toner was left on the other hand for a long period of time, there was a case where a wax transferred to a toner front face and development nature was worsened.

[0012] These proposals described above are effective in that fixable and offset-proof nature are raised. However, when it applies to a high-speed machine etc., the engine performance is still inadequate and the further improvement is called for. Then, the device which adds amelioration to binder resin (binding resin) is variously tried as other approaches.

[0013] For example, in order to prevent offset, the glass transition temperature (T_g) and molecular weight of binder resin in a toner are raised, and how to raise the melt viscosity of a toner is also learned. However, although development nature is not affected so much when the offset phenomenon has been improved by such approach, fixable becomes inadequate and the problem that it is [whenever / low-temperature / which is demanded] inferior, fixable, i.e., the low-temperature fixable one, in-izing, arises in development[high-speed]-izing or energy saving.

[0014] In order to improve the low-temperature fixable one of a toner, it is required that T_g and molecular weight of the binder resin which it is necessary to reduce the viscosity of the toner at the time of melting, and to make enlarge a touch area with a fixing member, for this reason is used should be made low.

[0015] That is, since low-temperature fixable one and offset-proof nature have the opposite whole surface, development of the toner which satisfies these functions to coincidence is very difficult for them.

[0016] In order to solve this problem, a cross linking agent and a molecular-weight regulator are added to JP,51-23354,B, the toner which consists of a vinyl system polymer over which the bridge was constructed moderately is indicated, and many toners of the blend system which combined T_g , molecular weight, and a gel content are further proposed in the vinyl system polymer.

[0017] The toner containing a part for such a vinyl system polymer over which the bridge was constructed, or gel shows the effectiveness which was excellent in offset-proof nature. However, if this vinyl polymerization object over which the bridge was constructed is used as a toner raw material in making these contain, at the melting kneading process at the time of toner manufacture, internal friction in a polymer will become very large, and big shearing force will be applied to a polymer. For this reason, in many cases, cutting of a chain takes place, the fall of melt viscosity is caused, and it has a bad influence on offset-proof nature.

[0018] Then, in order to solve this, in JP,55-90509,A, 57-178249, 57-178250, and a 60-4946 official report, carrying out a pyrogenetic reaction at the time of melting kneading, making the cross linked polymer form using the resin and metallic compounds which have a carboxylic acid as a toner raw material, and making it contain in a toner is indicated.

[0019] Moreover, the binder resin and the polyvalent metal compound which make a vinyl system resin monomer and a still more unique monoester compound an indispensable configuration unit are made to react, and constructing a bridge through a metal is indicated by JP,61-110155,A and the 61-110156 official report.

[0020] Moreover, in JP,63-214760,A, 63-217362, 63-217363, and a 63-217364 official report, having the molecular weight distribution divided into two groups of low molecular weight and the amount of giant molecules, making the carboxylic-acid radical and polyvalent metal ion which were contained in the low-molecular-weight side react, and making a bridge construct (the dispersion liquid of metallic compounds being made to warm [they add them and] and react to the solution obtained by carrying out solution polymerization) is indicated.

[0021] Moreover, the molecular weight of the low molecular weight constituent in binding resin and the amount component of macromolecules, a mixing ratio, the acid number, and its ratio are controlled by JP,2-168264,A, 2-235069, 5-173363, 5-173366, and the 5-241371 official report, and the binder constituent for toners and toner which improved fixable, offset-proof nature, etc. are proposed in them.

[0022] Moreover, in JP,62-9256,A, it is indicated about the binder constituent for toners which blended the vinyl system resin with which molecular weight differs from the resin acid number, and whose number is two.

[0023] Moreover, in JP,3-63661,A, 3-63662, 3-63663, and a 3-118552 official report, making metallic compounds react to a carboxyl group content vinyl copolymer and a glycidyl group content vinyl copolymer, and making them construct a bridge is indicated.

[0024] Moreover, in JP,7-225491,A and a 8-44107 official report, carboxyl group content resin and an epoxy resin react, and forming the structure of cross linkage is indicated.

[0025] Moreover, in JP,62-194260,A, JP,6-11890,A, 6-222612, 7-20654, 9-185182, 9-244295, 9-319410, 10-87837, and a 10-90943 official report, using glycidyl group content resin as a cross linking agent, in the resin constituent which consists of carboxyl group content resin, a part for molecular weight distribution and gel, the acid number, epoxy value, etc. are controlled, and the binder constituent for toners and toner which improved fixable, offset-proof nature, etc. are proposed.

[0026] Although these proposals described above show the effectiveness of raising sharply the balance of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance, development nature and its mechanical strength are still inadequate, when it uses for the large electrophotography equipment of print volume, the room of an improvement is still in endurance, and they need to raise offset-proof nature and blocking resistance further. Moreover, when it uses for the machine and the high-speed machine using the fixing assembly which does not use a fixing web etc., there is still room of an improvement in offset-proof nature.

[0027]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention solves the trouble like ****, and is to offer a toner excellent in development nature, fixable, offset-proof nature, and blocking resistance.

[0028] Furthermore, the purpose of this invention is to offer a toner excellent in endurance.

[0029]

[Means for Solving the Problem] In the toner with which this invention contains binding resin and a coloring agent at least This binding resin makes a constituent the polymer B which has the polymer A which has the reactant functional group a at least and a functional group a, and the functional group b which reacts. Come to contain at the rate of a mass ratio of $A/B=98 / 2 - 2/98$, and it has the structure of cross linkage to which this functional group a and a functional group b come to react. The unit mass per functional-group number of equivalent in this polymer A and Polymer B (K_a , K_b) is 1×10^2 thru/or 1×10^6 (g/mol), respectively, and it is related with the toner characterized by the products ($K_a K_b$) of K_a and K_b being 1×10^4 thru/or 1×10^{11} .

[0030]

[Embodiment of the Invention] this invention person etc. showed clearly that good development nature, endurance, fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be attained in the toner which contains binding resin and a coloring agent at least by containing the characteristic polymer A and the characteristic polymer B by the specific ratio as this binding resin, and having the specific structure of cross linkage in a toner.

[0031] In addition, although the toner which specified the molecular weight between bridge formation calculated by the temperature distribution measurement in dynamic viscoelasticity is indicated in JP,2000-250266,A, this invention is what evaluated the structure of cross linkage itself, and differ ideologically.

[0032] The effectiveness manifestation in this invention is described below.

[0033] By constituting a toner using the binding resin which contains the polymer A which has the reactant functional group a, and the polymer B which has a functional group a and the functional group b which reacts at least, a functional group a and a functional group b carry out crosslinking reaction of the description of this invention at the time of resin manufacture or toner manufacture, and it is for the crosslinking reaction object (for it to be called a part for gel below) of Polymer A and Polymer B to contain in a toner as a result.

[0034] In this invention, the thing made to react beforehand at the time of resin manufacture may be used that what is necessary is just to have the structure of cross linkage which finally starts this invention into a toner therefore. The thing which made crosslinking reaction cause may be used by mixing the ** polymer A and Polymer B in the state of a solution, and picking out the ** polymer A and Polymer B from a reaction vessel, respectively, and a Henschel mixer's etc. performing dryblend, and carrying out thermofusion kneading with a biaxial extruder etc. as a reaction means, moreover it makes crosslinking reaction cause by applying heat within a reaction vessel.

[0035] In order to make a part for gel generate in binding resin, it is necessary to use Polymer A and Polymer B at the rate of a mass ratio of $A/B=98 / 2 - 2/98$. When this range is shown, generation for gel is performed effectively.

[0036] The rate of a mass ratio of crosslinking reaction of Polymer A or Polymer B is inadequate less than 2% of case, generation for gel decreases, and it is hard coming to be discovered of the effectiveness of offset-proof nature.

[0037] Moreover, the unit mass per functional-group number of equivalent in this polymer A and Polymer B (K_a , K_b) is 1×10^2 thru/or 1×10^6 g/mol, respectively, and the products ($K_a K_b$) of K_a and K_b are 1×10^4 thru/or 1×10^{11} . K_a and K_b are 5×10^2 thru/or 5×10^5 g/mol preferably, respectively, $K_a K_b$ is 1×10^5 thru/or 1×10^{10} , K_a and K_b are 1×10^3 thru/or 1×10^5 g/mol especially preferably, respectively, and $K_a K_b$ is 1×10^6 thru/or 1×10^9 .

[0038] In addition, the unit mass per functional-group number of equivalent in Polymer A and Polymer B (K_a , K_b) evaluates the distance between the functional groups in a polymer relatively, shows that the distance between functional groups is so large that it increases, shows "one side" of the mesh of the network structure of a bridge formation object, and, as for the product ($K_a K_b$) of K_a and K_b , shows "magnitude" of the mesh of the network structure.

[0039] When $K_a K_b$ shows the value of the above-mentioned range, tough nature is held in the kneading process at the time of toner manufacture, it becomes possible to make a part for gel sufficient in a toner contain, and good offset-proof nature and endurance are discovered. Moreover, since the crosslinking density for gel becomes high, in case a wax is made to contain, good dispersibility is discovered, and it makes development nature and low-temperature fixable one improve. Moreover, the good mold-release characteristic from heating components, such as a fixing roller, is discovered. When it applies to a heat roller fixing assembly loading machine especially, the amount of offset of the toner to heating components, such as a fixing roller and a pressurization roller, decreases sharply, and dirt is not generated as a matter of fact. Furthermore, the need of attaching the web which is the cleaning member is lost, and a cleaning member loess fixing assembly can be realized. It is used suitable also for the surfboard fixing method which is a fixing method through films other than a heat mechanical control by roller, and does not have a web from such an advantage. Furthermore, even if the mold-release characteristic of the fixing image from a fixing roller is good and an image comes to a point, generating of the jam by poor fixing separation etc. can be prevented. Even if a jam should be generated in the fixing section and a toner should adhere to a fixing roller or a fixing film, only by passing one non-established sheet, the greater part of this adhesion toner can be discharged, and soiling on the back of paper can be limited to the maximum.

[0040] Since the mesh in the structure of cross linkage for the gel obtained becomes small when $K_a K_b$ is less than 1×10^4 , in the kneading process at the time of toner manufacture, it will be lacking in tough nature, a part for gel will be sheared, and it will become impossible to make a part for gel contain enough in a toner as a result. For this reason, offset-proof nature gets worse.

[0041] Moreover, when $K_a K_b$ exceeds 1×10^{11} , in order that the low bridge formation object of crosslinking density may generate, offset-proof nature gets worse.

[0042] As for the ratio (K_a/K_b) of K_a and K_b , in Polymers A and B, it is desirable that it is 5×10^{-4} thru/or 2×10^3 . This ratio (K_a/K_b) of K_a and K_b evaluates the "ovalness" of the mesh in the structure of cross linkage for the gel obtained, in the above-mentioned range, it holds tough nature in the kneading process at the time of toner manufacture, and it becomes possible to make a part for gel sufficient in a toner contain of it, and it discovers good offset-proof nature and endurance.

[0043] the ratio (K_a/K_b) of K_a and K_b — the above — when out of range, a mesh becomes distorted, it is lacking in the tough nature for gel, and offset-proof nature and endurance get worse.

[0044] In the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives of the above-mentioned polymers A and B, the peak molecular weight (M_pA , M_pB) of these polymers A and B is 3,000 thru/or 800,000, respectively, and it is desirable that $(M_pA/K_a) \times (M_pB/K_b)$ is 1×10^{-4} thru/or 1×10^7 . This $(M_pA/K_a) \times (M_pB/K_b)$ is what expressed relatively the "number" of the mesh in the network structure in a gel part, and shows gel part crosslinking density. At the time of the above-mentioned range, generation for gel with the tough force is possible, and good offset-proof nature and endurance are discovered.

[0045] When tough nature becomes scarce when $(M_pA/K_a) \times (M_pB/K_b)$ is outside the above-mentioned range and crosslinking density becomes high too much, or adding a wax, low-temperature fixable effectiveness becomes is hard to be discovered. When crosslinking density becomes low too much, offset-proof nature and endurance get worse.

[0046] Moreover, as for the ratio (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) of these polymers A and B, and mass average molecular weight (M_n), it is desirable respectively that it is $M_w/M_n \leq 100$.

[0047] When it is $M_w/M_n \leq 100$, resin distributes to homogeneity and crosslinking reaction arises. Since the molecular weight distribution of each polymer become Sharp especially when it is $M_w/M_n \leq 20$, a bridge formation component becomes homogeneity more and the amount of tougher gel generates. $M_w/M_n >$ In order that uneven gel may generate in the case of 100, tough nature is scarce and does not act to offset-proof nature and blocking resistance effectively. Moreover, it worsens fixable.

[0048] The functional group a of Polymer A and the functional group b of Polymer B which are used in this invention are the combination of the functional group which produces heat crosslinking reaction. For example, when functional groups a are a carboxyl group, an acid-anhydride radical, and its monoester radical, a hydroxyl group, an epoxy group, an isocyanate radical, a cyclo carbonate radical, an oxazoline radical, the amino group, an aziridine radical, an episulphide radical, and an oxetane radical are chosen for a functional group b. The combination whose functional groups a are a carboxyl group, an acid-anhydride radical, and its monoester radical and whose functional group b is an epoxy group in it is desirable.

[0049] As an example of the monomer which has a functional group a, partial saturation dicarboxylic acid [, such as partial saturation monocarboxylic acid; fumaric acids, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-ethyl acrylic acid a crotonic acid, a cinnamonic acid, a vinyl acetic acid, isocrotonic acid, tiglic acid, and angelic acid, a maleic acid, a citraconic acid, an alkenyl succinic acid, an itaconic acid, mesaconic acid, a dimethyl maleic acid, and a dimethyl fumaric acid,], monoester derivative [of those], anhydride and alpha-, or beta-alkyl derivative is mentioned, for example.

[0050] the acid numbers of THF extractives of the polymer A which has the above-mentioned functional group a are 0.1 thru/or 100 mgKOH/g — desirable — further 0.1 thru/or 50 mgKOH/g — desirable — further — desirable — 0.5 — or they are 0.5 thru/or 30 mgKOH/g especially preferably 40 mgKOH/g. When Polymer A has the acid number of the above-mentioned range, the pollution control of heating components, such as good development nature and a fixing roller, can be attained.

[0051] In the case of less than 0.1 mgKOH/g, for the acid number of the above-mentioned polymer A, the pollution-control effectiveness of heating components, such as development nature and a fixing roller, is not discovered. When it is 100 mgKOH/g and applies to a forward electrification nature toner, the negative electrification nature in a toner particle becomes strong, and development nature gets worse.

[0052] Moreover, in Polymer B, it is desirable that it is the polymer by which the polymerization was carried out, using at least the monomer whose functional group b is an epoxy group. As a monomer, for example, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, Acrylic-acid beta-methyl glycidyl, methacrylic-acid beta-methyl glycidyl, Allyl glycidyl ether, allyl compound beta-methyl glycidyl ether, Bis-glycidyl methacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, Methacryloxyethyl phosphate; they are the ester of glycidyl alcohol and unsaturated carboxylic acid, partial saturation glycidyl ether, aminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, etc.

[0053] As for the polymers A and B used by this invention, it is desirable that it is the vinyl system polymer with which the polymerization of the vinyl monomer with the above and a reactant functional group was carried out at least. The following monomers are mentioned as a vinyl monomer of others which are used.

[0054] For example, styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, Styrene derivative, such as p-n-dodecyl styrene; Ethylene, a propylene, Ethylene partial saturation monoolefins, such as a butylene and an isobutylene; A butadiene, Partial saturation polyenes, such as an isoprene; A vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl bromide, Halogenation vinyl, such as vinyl etc. fluoride; Vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, The vinyl ether like the vinyl isobutyl ether; A vinyl methyl ketone, A vinyl ketones; N-vinyl pyrrole like a vinyl hexyl ketone and a methyl isopropanal ** nil ketone, N-vinylcarbazole, N-vinyl indole, and the N-vinyl compound; vinyl

naphthalene like N-vinyl pyrrolidone; they are an acrylic-acid derivative like acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or methacrylic-acid derivative.

[0055] These vinyl monomers mix independent or two monomers or more, and are used.

[0056] Combination of a monomer which serves as a styrene system copolymer, and styrene / acrylic copolymer also in these is desirable, and it is desirable to contain a styrene system copolymer component, or styrene / acrylic copolymer component more than 65 mass % at least in this case in respect of fixable and miscibility.

[0057] The glass transition temperature (T_g) of Polymers A and B has desirable 40–70 degrees C. When T_g is less than 40 degrees C, the blocking resistance of a toner gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable [of a toner] gets worse.

[0058] Moreover, it is desirable to contain the low-molecular-weight polymer C further in this binding resin. This low-molecular-weight polymer C has that good to which that peak molecular weight is 3,000 thru/or 40,000 has the Maine peak in molecular weight 5,000 thru/or the field of 20,000 desirable still more preferably in the determination of molecular weight by GPC of THF extractives.

[0059] When the Maine peak is less than 4,000 molecular weight, the melt viscosity of a toner falls, the dispersibility of the ingredient in a toner particle gets worse, it becomes uneven electrification distribution and fogging etc. gets worse, development nature and endurance are bad, and when molecular weight exceeds 30,000, fixable gets worse.

[0060] Furthermore, it is desirable that rate Cof mass ratio/(A+B) to Polymers A and B is 98/2–30/70. Furthermore, as for this low-molecular-weight polymer C, it is desirable that it is a vinyl system polymer.

[0061] By containing further the above-mentioned low-molecular-weight polymer C, the viscosity of the whole binding resin can be reduced, the dispersibility of an ingredient can improve, and the reactivity of bridge formation can be mentioned further. Moreover, it can improve fixable. Moreover, the dispersibility in the toner particle of other raw materials can be improved, and the development stability at the time of durability can be improved.

[0062] Moreover, the glass transition temperature (T_g) of Polymer C has desirable 40–70 degrees C. When T_g is less than 40 degrees C, the blocking resistance of a toner gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable [of a toner] gets worse.

[0063] Moreover, in this invention, in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives in a toner, 1,000 thru/or 40,000, and that it is 2,000 thru/or 20,000 still more preferably, and is 3,000 thru/or 15,000 especially preferably have preferably good number average molecular weight (M_n), and 20,000 thru/or 5,000,000, and that it is 30,000 thru/or 1,000,000 especially preferably have weight average molecular weight (M_w) preferably [it is desirable and] good to 10,000 thru/or 10,000,000, and a pan.

[0064] When the toner of this invention shows the above-mentioned mean molecular weight in the chromatogram of GPC of THF extractives, fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be balanced. Moreover, a toner becomes possible [holding the proper amount of electrifications and proper toughness], and good development nature and endurance can be attained.

[0065] When the number average molecular weight of a toner is less than 1,000, or when weight average molecular weight is less than 10,000, the melt viscosity of a toner falls and blocking resistance gets worse. When number average molecular weight exceeds 40,000, or when weight average molecular weight exceeds 10,000,000, the compatibility of the macromolecule component in binding resin and a low-molecular component gets worse, and it cannot acquire fixable [sufficient].

[0066] furthermore, the toner of this invention — THF insoluble matter — 0.1 — or 60 mass % content of may be done. further — desirable — 0.5 thru/or 50 mass % — it is especially preferably desirable 2 thru/or to do 45 mass % content of.

[0067] When THF insoluble matter exceeds 60 mass %, fixable not only gets worse, but with aggravation of the material dispersion nature in a toner, the electrification nature of a toner becomes an ununiformity and development nature and endurance get worse.

[0068] the acid numbers of the toner of this invention are 0.1 thru/or 50 mgKOH/g — desirable — further — desirable — 0.5 — or they are 0.5 thru/or 30 mgKOH/g especially preferably 40 mgKOH/g. The toner of this invention can attain the pollution control of heating components, such as good development nature, fixable, and a fixing roller, by having the desired acid number.

[0069] When the acid number of a toner is less than 0.1 mgKOH/g, development nature, fixable, and fixing roller dirt depressor effect are not discovered, when 50 mgKOH/g is exceeded and it applies to a forward electrification nature toner, the negative electrification nature in a toner particle becomes strong, and development nature gets worse.

[0070] The glass transition temperature (T_g) of the toner of this invention has 50 thru/or desirable 70 degrees C. When T_g is less than 50 degrees C, shelf life gets worse, and in exceeding 70 degrees C, fixable gets worse.

[0071] In this invention, the molecular weight distribution by GPC which used THF of a toner and binding resin as the solvent are measured the following condition.

[0072] In a <measurement of molecular weight distribution by GPC> 40 degree C heat chamber, a column is stabilized, as a solvent, about 100microl impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and THF is measured by the rate of flow 1ml/m in the column in this temperature. The molecular weight distribution which a sample has in the molecular weight measurement of a sample was computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and counted value which were created by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. It is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points as a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, for example using the TOSOH CORP. make or the

thing whose molecular weight by Showa Denko K.K. is 102 to about 107. Moreover, RI (refractive index) detector is used for a detector. In addition, as a column, are good to combine two or more commercial polystyrene gel columns. For example, shodex by Showa Denko K.K. GPC The combination of KF-801, and 802, 803, 804 and 805, 806, 807, 800P, TSKgel by TOSOH CORP. G1000H (HXL), G2000H (HXL), G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL), TSKgurd The combination of column can be mentioned.

[0073] Moreover, a sample is the following, and is made and produced.

[0074] After paying a sample into THF and leaving it for several hours, it shakes enough, and THF is often mixed (until the coalescence object of a sample is lost), and it puts for further 12 hours or more. It is made for the neglect time amount to the inside of THF to turn into 24 hours or more then. Then, let what passed the sample processing filter (the pore size H-25-2 (TOSOH CORP. make) of 0.2-0.5 micrometers, for example, a my SHORI disk etc., can be used.) be the sample of GPC. Moreover, sample concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5-5mg /.

[0075] In this invention, the THF insoluble matter of the binding resinous principle in a toner and the THF insoluble matter of raw material binding resin, and the glass transition temperature of a toner are the followings, and are made and measured.

[0076] Weighing capacity of the <measurement of THF insoluble matter> toner about 2.0g is carried out (W1g), after evaporating the meltable component solution which put in the extraction thimble (for example, No[by Toyo Roshi Kaisha, Ltd.] .86R), was missing from the Soxhlet extractor, extracted for 10 hours, using THF200ml as a solvent, and was extracted with the solvent, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for several hours, and weighing capacity of the amount of THF meltable components is carried out (W2g). Moreover, the weight for an incineration residual ash in a toner is found (W3g).

[0077] It asks for a part for an incineration residual ash in the following procedures. About 2.0g sample is paid and weighed precisely to the 30ml magnetic crucible weighed precisely beforehand, and the mass (Wa) g of a sample is weighed precisely. A crucible is put into an electric furnace, and it heats at about 900 degrees C for about 3 hours, cools radiationally in an electric furnace, and cools radiationally in a desiccator under ordinary temperature for 1 hour or more, and the mass of a crucible is weighed precisely. It asks for a part for the incineration residual ash g (Wb) from here.

[0078]

$(Wb/Wa) \times 100 = \text{incineration residual ash part content (mass \%)}$

The mass for an incineration residual ash in a sample (W3g) is calculated from this content.

[0079] THF insoluble matter is called for from the following type.

[0080]

$\text{THF insoluble matter} = \{W1 - (W3 + W2)\} \times 100 / (W1 - W3) (\%)$

[0081] The acid number of a <measurement of the acid number> toner means the value which converted the acid number of the THF meltable component of a toner into the acid number of a resinous principle.

[0082] Basic operation is JIS. It applies to K-0070.

(1) A sample uses as a sample the meltable component extracted with the THF solvent by the Soxhlet extractor which removes and uses the THF insoluble element of a toner and binding resin beforehand, or is obtained by measurement of the above-mentioned THF insoluble matter. The grinding article 0.5-2.0g of a sample is weighed precisely, and weight of a meltable component is set to Wg.

(2) Pay a sample to the beaker of 300 ml, add 150ml of mixed liquor of toluene/ethanol (4/1), and dissolve.

(3) Titrate using potentiometric titration equipment using the ethanol solution of KOH of 0.1 mol/l. (For example, automatic titration using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company can be used.)

(4) Set the amount of the KOH solution used at this time to Sml, measure a blank to coincidence and set the amount of the KOH solution used at this time to Bml.

(5) Calculate the acid number by the degree type. f is the factor of KOH.

[0083] $\text{Acid-number (mgKOH/g)} = [(S-B) \times f \times 5.61] / W$ [0084] A differential scanning calorimeter (DSC measuring device) and DCS-7 (PerkinElmer, Inc. make) are used for the glass transition temperature (Tg) of a <measurement of glass transition temperature of toner> toner, and it is ASTM. It measures according to D 3418-82.

[0085] A test portion carries out weighing capacity of the 5-20mg 10mg to a precision preferably. It is put in into an aluminum pan and it measures under ordinary temperature normal relative humidity by the programming rate of 10 degrees C / min between 30-200 degrees C of measuring range, using an empty aluminum pan as a reference. In this temperature up process, specific heat change is obtained in the range of 40 degrees C - 100 degrees C temperature. Let the intersection of the line of the midpoint of the base line after coming out before the specific heat change at this time comes out, and a differential heat curve be the glass transition temperature Tg of the toner of this invention.

[0086] As a polymerization method which can be used for this invention as the synthetic approach of Polymers A and B, a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, an emulsion-polymerization method, and a suspension-polymerization method are mentioned.

[0087] Among these, an emulsion-polymerization method is an approach of making water distributing an almost insoluble monomer (monomer) in the aqueous phase as a small particle with an emulsifier, and performing a polymerization using a water-soluble polymerization initiator. By this approach, accommodation of heat of reaction is easy, since the phase (oil phase which consists of a polymer and a monomer) and aqueous phase to which a

polymerization is performed are another, a termination reaction rate is small, as a result, polymerization concentration is large, and a high-polymer thing is obtained. Furthermore, in manufacture of a toner, since a polymerization process's being comparatively easy and a polymerization product are very fine particles, since mixing with the additive of a coloring agent, and an electric charge control agent and others is easy, there is an advantageous point as the manufacture approach of the binder resin for toners.

[0088] However, actuation of a salting-out etc. is required for a polymer to tend to benefit impure the added emulsifier and take out a polymer, and a suspension polymerization is convenient in order to avoid this inconvenience.

[0089] In a suspension polymerization, it is good to carry out to the drainage system solvent 100 mass section below in the monomer 100 mass section (preferably 10 – 90 mass section). As an usable dispersant, polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol partial saponification object, calcium phosphate, etc. are used, and, generally it is used in 0.05 – 1 mass section to the drainage system solvent 100 mass section. Although 50–95 degrees C is suitable for polymerization temperature, it is suitably chosen by the initiator to be used and the polymer made into the purpose.

[0090] In order to attain the purpose of this invention, as for the amount polymer of macromolecules of the resin constituent used for preparation of a resin constituent, it is desirable to use together with a polyfunctional polymerization initiator independent or a monofunctional nature polymerization initiator which is illustrated below, and to generate.

[0091] As an example of a polyfunctional polymerization initiator of having polyfunctional structure 1 and 1-G tert-butyl peroxide – 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, 1, 3-screw-(t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, 2, the 5-dimethyl –2, 5-(tert-butyl peroxide) hexane, 2, the 5-dimethyl –2, 5-G (tert-butyl peroxide) hexane, Tris-(tert-butyl peroxide) triazine, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane, 4 2,2-Di-t-butyl-peroxy-butane, 4 – G t-butyl PAOKISHIBA relic acid-n-butyl ester, G tert-butyl peroxide hexa hydro terephthalate, a G t-butyl par OKISHIAZE rate, A G tert-butyl peroxide trimethyl horse mackerel peat, 2, and 2-screw-(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane. The polyfunctional polymerization initiator which has the functional group which has polymerization initiation functions, such as two or more peroxide radicals, in 1 intramoleculars, such as 2 and 2-t-butyl par OKISHIOKUTAN and various polymer oxide, And diaryl peroxy dicarbonate, t-butyl par oxymaleic acid, The polyfunctional polymerization initiator which has both a functional group and the polymerization nature partial saturation radical which has polymerization initiation functions, such as a peroxide radical, is mentioned to 1 intramoleculars, such as t-butyl PAOKI sialyl carbonate and t-butyl PAOKISHISO propyl fumarate.

[0092] An among these more desirable thing is 1 and 1-G tert-butyl peroxide. – They are a 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane, G tert-butyl peroxide hexa hydro terephthalate, G t-butyl par OKISHIAZE rate and 2, and 2-screw-(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexane) propane and t-butyl PAOKI sialyl carbonate.

[0093] In order to satisfy the various engine performance demanded as a binder for toners, as for these polyfunctional polymerization initiators, it is desirable to be used together with a monofunctional nature polymerization initiator. Also as for ***** Li for obtaining half-life 10 hours of this polyfunctional polymerization initiator especially, it is desirable to use together with the polymerization initiator which has low half-life 10 hours.

[0094] Specifically, it is benzoyl peroxide, 1, and 1-di-tert-butyl peroxide. – Azo, diazo compounds, etc., such as organic peroxide, such as 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, n-butyl –4, 4-di-tert-butyl peroxide valerate, JIKUMIRU peroxide, a-a'-screw (t-butyl par OKISHIJI isopropyl) ** NZEN, t-butyl par OKISHIKUMEN, and G t-butyl peroxide, azobisisobutyronitril, and diazo aminoazobenzene, are mentioned.

[0095] Although you may add in a monomer to said polyfunctional polymerization initiator and coincidence, in order to keep the effectiveness of this polyfunctional polymerization initiator proper, as for these monofunctional nature polymerization initiators, it is desirable to add, after the half-life which this polyfunctional polymerization initiator shows in a polymerization process passes.

[0096] These initiators have that desirable of **** for 0.01 – 10 mass sections from the point of effectiveness to the monomer 100 mass section.

[0097] A well-known approach can be used as the synthetic approach of a low-molecular-weight polymer C component. However, by the bulk-polymerization method, although the polymer of low molecular weight can be obtained by carrying out a polymerization at an elevated temperature and termination reaction speeding up, there is a trouble of being hard to control a reaction. in that respect, a solution polymerization method — if — for being able to obtain a low-molecular-weight polymer easily on mild conditions by adjusting the amount of initiators, and reaction temperature, using the difference of the chain transfer of the radical by the solvent, and obtaining a low molecular weight constituent, it is desirable.

[0098] As a solvent used by solution polymerization, a xylene, toluene, a cumene, cellosolve acetate, isopropyl alcohol, or benzene is used. When using a styrene monomer, a xylene, toluene, or a cumene is desirable. A solvent is suitably chosen by the polymer which carries out a polymerization. Although it changes as reaction temperature with the solvent to be used, a polymerization initiator, and polymers which carry out a polymerization, it is good to usually carry out at 70–230 degrees C. In solution polymerization, it is desirable to carry out in a monomer 30 – the 400 mass sections to the solvent 100 mass section.

[0099] Furthermore, it is also desirable at the time of polymerization termination to mix other polymers in a solution, and it can mix several sorts of polymers at it.

[0100] It is also possible to add the following polymer in addition to this as binding resin used for the toner of this

invention.

[0101] For example, styrene, such as polystyrene, Polly p-KURORU styrene, and polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-isoprene copolymer and a styrene-acrylonitrile-indene copolymer; A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic resin, Acrylic resin, methacrylic resin, polyvinyl acetate, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, petroleum system resin, etc. can be used.

[0102] It is desirable to make it contain an electric charge control agent, in order to make forward electrification nature or negative electrification nature hold in the toner of this invention.

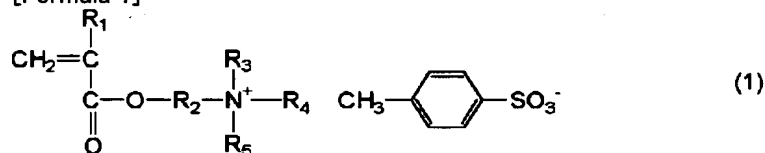
[0103] The following matter is mentioned as what controls a toner to forward electrification nature.

[0104] For example, the denaturation object by Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc.; Tributyl benzyl ammonium-1-hydroxy-4-naphth sulfonate, The quarternary ammonium salt like tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And the onium salts like the phosphonium salt which is these analogs and these lake pigments; triphenylmethane dye and these lake pigments (as a lake-ized agent) Phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, a phosphorus tungsten molybdic acid, The metal salt of; higher fatty acids, such as a tannic acid, a lauric acid, a gallic acid, a ferricyanide, and ferrocyanide; Dibutyltin oxide, The JIORUGANO tin borate like the JIORUGANO tin oxide; dibutyltin borate like dioctyl tin oxide and dicyclohexyl tin oxide, dioctyl tin borate, and dicyclohexyl tin borate; there are a guanidine compound and an imidazole compound. independent in these — or two or more kinds can be combined and it can use. Also in these, the quarternary ammonium salt and the imidazole compound a triphenylmethane color compound and whose counter ion are not halogens are used preferably.

[0105] Moreover, a copolymer with the polymerization nature monomer like the single polymer which consists of a configuration unit shown by the following general formula (1) or styrene, acrylic ester, and methacrylic ester can be used as forward electrification nature electric charge control resin. This forward electrification nature control resin may be used independently, or it may use together with the above-mentioned electric charge control agent, and it may be used.

[0106]

[Formula 1]



[0107] R1 in the above-mentioned general formula (1) is a hydrogen atom or a methyl group, R2 is an alkylene group and R4, R5, and R6 are alkyl groups, respectively.

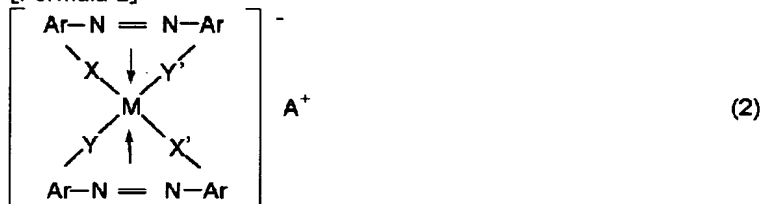
[0108] Moreover, the following matter is mentioned as what controls a toner to negative electrification nature.

[0109] For example, an organometallic complex and a chelate compound are effective and there are a monoazo metal complex, an acetylacetone metal complex, an aromatic series hide ROKISHI carboxylic-acid metal complex, and an aromatic series dicarboxylic acid metal complex. There are an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, aromatic series monocarboxylic acid, aromatic polycarboxylic acids and its metal salt, an anhydride, ester, and other phenol derivatives like a bisphenol.

[0110] Moreover, the azo system metallic compounds expressed with the general formula (2) shown below are desirable.

[0111]

[Formula 2]



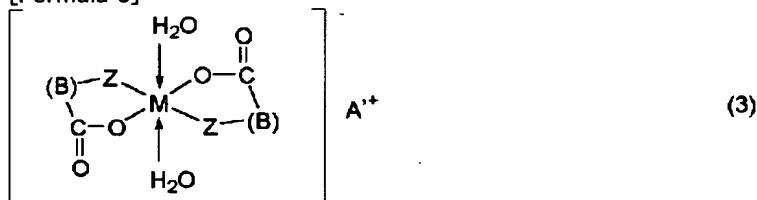
[0112] M in the above-mentioned general formula (2) expresses a coordination core metal, and it is the metal chosen from the group who consists of Sc, Ti, V, Cr, Co, nickel, Mn, and Fe, and Ar(s) are a phenyl group and an aryl group like a naphthyl group, and may have a substituent. As a substituent in this case, a nitro group, a halogen, a carboxyl group, an anilide radical and a carbon number 1 thru/or the alkyl group of 18, a carbon number 1, or the alkoxy group of 18 is mentioned. X, X', Y, and Y' is -O-, -CO-, -NH-, or -NR- (R is a carbon number 1 thru/or the alkyl group of 4). A+ shows a cation and shows a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, ammonium ion, or aliphatic series ammonium ion.

[0113] Especially as a central element, Fe or Cr is desirable and a halogen, an alkyl group, and an anilide radical are desirable as a substituent which an aryl group has. Moreover, the mixture of the metallic compounds with which counter ion differs is also used preferably.

[0114] Moreover, the basic organic-acid metallic compounds expressed with a general formula (3) below are also desirable.

[0115]

[Formula 3]



[0116] M in the above-mentioned general formula (3) expresses a coordination core metal, and shows Cr, Co, nickel, Mn, Fe, Ti, Zr, Zn, Si, B, or aluminum.

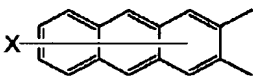
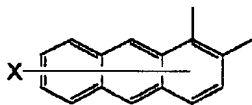
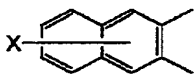
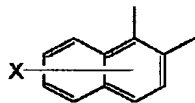
[0117]

[Formula 4]

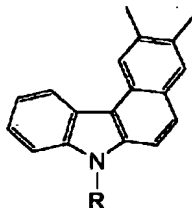
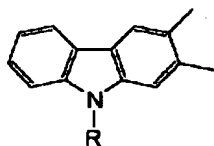
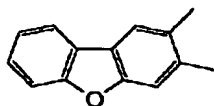
(B) は、



(アルキル基、アニリド基、アリール基、ハロゲン元素、ニトロ基の如き置換基を有しても良い)



(Xは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはアルキル基を示す)



[0118] A'+ shows a cation and shows a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, ammonium ion, or aliphatic series ammonium ion. Z is -O- or -COO-.

[0119] Especially as a central metal M, Fe, Cr, Si, Zn, or aluminum is desirable, as a substituent which the benzene ring and the naphthalene ring of (B) have preferably, an alkyl group, an anilide radical, an aryl group, and a halogen are desirable, and a hydrogen ion, ammonium ion, and aliphatic series ammonium ion are desirable as counter ion A'+.

[0120] As an approach of making a toner containing an electric charge control agent and electric charge control resin, there are an approach of adding inside a toner and a method of *(ing) outside. although the amount of these electric charge control agents and the electric charge control resin used is not what is determined by the toner manufacture approach including the class of binding resin, the existence of other additives, and the distributed approach, and is determined uniquely — desirable — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 - 10 mass section — it is more preferably used in the range of 0.1 - 5 mass section.

[0121] Moreover, in this invention, in order to raise a mold-release characteristic, it is good to make waxes contain. Preferably, it is the wax which are 70 thru/or 165 degrees C, and the melting points are paraffin wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a montan wax and its derivative, and a polyolefine wax and its derivative as the example, and contain a block copolymerization object with a vinyl system monomer, and a graft denaturation object in the derivative. In addition, an alcoholic wax, a fatty-

acid wax, ester wax, and a natural wax are also used.

[0122] As a wax used preferably especially The polyolefine of the low molecular weight which carried out the polymerization of the olefin using the radical polymerization or the Ziegler catalyst, and the metallocene catalyst under high pressure, and the by-product at this time, The polyolefine of the low molecular weight which pyrolyzes the polyolefine of the amount of macromolecules and is obtained, They are the **** hydrocarbon system wax obtained from the synthetic hydrocarbon which hydrogenates residue on distillation of the hydrocarbon obtained using a catalyst, or these, and is obtained from the synthesis gas which consists of a carbon monoxide and hydrogen, fatty acid ester, an acid-amide wax, ester wax, or a MONTAN system derivative. Moreover, what has removed impurities, such as a fatty acid, beforehand is desirable.

[0123] The wax which classified the wax from these waxes with molecular weight using a press sweating process, a solvent method, vacuum distillation, a supercritical gas extraction method, fractional-crystallization-izing (for example, according to melt crystallization and *****), etc. is also desirable. Moreover, oxidization, and block copolymerization and graft denaturation may be performed after judgment.

[0124] When the binding resin of this invention is made to contain the above-mentioned wax, dispersibility becomes good and fixable [good] and offset-proof nature can be attained.

[0125] It is desirable still more desirable that they are 0.5 thru/or 15 mass sections to the binding resin 100 mass section, and the additions of these waxes are 1 thru/or 8 mass sections. When the effectiveness which added the wax is not acquired the case of under the 0.5 mass section and it exceeds 15 mass sections, dispersibility gets worse in a toner particle and development nature gets worse.

[0126] Toner manufacture is faced the wax used in this invention, and it can also be beforehand added and mixed in a polymer component. In that case, the approach of mixing with a low-molecular polymer solution at the time of preparation of a polymer component, after carrying out the preliminary dissolution of a wax and the amount polymer of macromolecules at a solvent is desirable. The phase separation in a micro field is eased by this, re-condensation of the amount component of macromolecules is controlled, and a good distributed condition with a low-molecular polymer is also acquired.

[0127] The pigment or color with arbitration suitable as a coloring agent which can be used for the toner of this invention is mentioned. For example, there are carbon black, aniline black, acetylene black, naphthol yellow, Hansa yellow, a rhodamine lake, an alizarin lake, red ocher, a copper phthalocyanine blue, indanthrene blue, etc.

[0128] a complement uses these in order to maintain the optical density of a fixing image — having — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 thru/or 20 mass sections — the addition of 0.2 thru/or 10 mass sections is preferably good. It is the same purpose and a color is used further. for example, an azo system color, an anthraquinone system color, a xanthene system color, and a methine system color — it is — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 thru/or 20 mass sections — the addition of 0.2 thru/or 10 mass sections is preferably good.

[0129] In the toner of this invention, it can also be used as a magnetic toner, using the magnetic substance as a coloring agent.

[0130] What the alloy of a metal like magnetite, the magnetic-oxide-of-iron; iron like a ferrite, cobalt, metals like nickel or these metals, aluminum and cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, a bismuth, cadmium, calcium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium as the magnetic substance used for this invention and its mixture are used, and contains a silicon element in the magnetic-substance front face or interior is desirable.

[0131] Moreover, it is good that 0.1–0.6-micrometer 0.05–1.0 micrometers are 0.1–0.4 micrometers especially preferably desirable still more preferably as mean particle diameter of the magnetic substance.

[0132] the amount of the magnetic substance which a toner is made to contain in this invention — the binding resin 100 mass section — receiving — the 10 – 200 mass section — desirable — the 20 – 170 mass section — it is the 30 – 150 mass section still more preferably.

[0133] In the toner of this invention, it is desirable to add silica impalpable powder because of electrification stability, development nature, a fluidity, and the improvement in endurance.

[0134] The specific surface area by the BET adsorption method according [the silica impalpable powder used for this invention] to nitrogen adsorption gives a result with the good thing of 50–400m²/g within the limits especially more than 30m²/g. It is good silica pulverized coal 0.01 – 8 mass sections, and to carry out 0.1–5 mass section use preferably to the toner 100 mass section.

[0135] Moreover, the silica impalpable powder used for this invention is processing agents which have a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various denaturation silicone oil, a silane coupling agent, and a functional group for the purpose, such as hydrophobing and electrification nature control, if needed, such as a silane compound and other organic silicon compounds, or it is also desirable to use various processing agents together and to be processed.

[0136] In the toner of this invention, other external additives may be added if needed.

[0137] For example, it is a resin particle, a non-subtlety particle, etc. which commit an electrification adjuvant, a conductive grant agent, a fluid grant agent, a caking inhibitor, the release agent at the time of ****-RA fixing, lubricant, an abrasive material, etc.

[0138] For example, as lubricant, Teflon (trademark) powder, zinc stearate powder, polyvinylidene fluoride powder, etc. are mentioned, and polyvinylidene fluoride powder is desirable especially. Moreover, as an abrasive material, cerium oxide powder, silicon carbide powder, strontium titanate powder, etc. are mentioned, and strontium titanate

powder is desirable especially. As a fluid grant agent, titanium oxide powder, aluminum oxide dust, etc. are mentioned, and a hydrophobic thing is desirable especially. As a conductive grant agent, carbon black powder, zinc oxide powder, antimony oxide powder, tin-oxide powder, etc. are mentioned. furthermore, the white particle and black particle of reversed polarity — as a development disposition top agent — **** for small quantity — things are also made.

[0139] Moreover, it is desirable that the weighted mean particle size of the viewpoint of diameter-ization of a granule of toner particle size progressing, and obtaining a high definition and a high-definition image in recent years to a toner is 10 micrometers or less. Especially in a toner with a weighted mean particle size of 6.0 micrometers or less, the effectiveness is remarkable and a very high definition image is obtained. When weighted mean particle size is 3.0 micrometers or more, sufficient image concentration is obtained and it is desirable. On the other hand, although a fluidity and shelf life will become easy to get worse if the low-temperature fixable ones of a toner and diameter-ization of a granule progress, the toner of this invention can suppress too much plastic effectiveness, and is excellent in blocking resistance and a fluidity, and the trouble produced by the durability in a development counter or a cleaner is controlled.

[0140] As a measuring device, the coal tar multi-sizer IIE (coal tar company make) is used for the weighted mean particle size of the toner of this invention. The electrolytic solution is measured using ISOTON(R)-II (1% sodium chloride water solution, made in coal tar scientific Japan). As a measuring method, as a dispersant, 0.1-5ml (preferably alkylbenzene sulfonates) of surface active agents is added, and 2-20mg of test portions is further added into 100-150ml of said electrolysis water solutions. The electrolytic solution which suspended the sample performs distributed processing for about 1 - 3 minutes with an ultrasonic distribution vessel, and it computes weighted mean particle size by measuring the volume and the number with said measuring device.

[0141] In the case of 3.0-6.0-micrometer weighted mean particle size, when weighted mean particle size is larger than 6.0 micrometers, a 2-60-micrometer particle is measured using 100-micrometer aperture, and a 1-30-micrometer particle is measured using 50-micrometer aperture, and when weighted mean particle size is less than 3.0 micrometers, a 0.6-18-micrometer particle is measured using 30-micrometer aperture.

[0142] The toner of this invention can use a carrier together and it can be used for it as a two component developer, and although all the things known from the former are usable as a carrier in the case of using for a two component developer, specifically, a particle with a mean particle diameter [of the iron which is not oxidized / scaling or /, nickel, cobalt, manganese, chromium, the metals like rare earth and those alloys, or an oxide] of 20-300 micrometers can be used for it.

[0143] Moreover, the thing which made the resin like styrene resin, acrylic resin, silicone system resin, fluororesin, and polyester system resin adhere or cover is preferably used for these carrier particle front face.

[0144] In order to produce the toner of this invention, after mixing binding resin, a wax, other additives, etc. enough with mixers, such as a Henschel mixer and a ball mill, melting kneading can be carried out using a heat kneading machine like a heating roller, a kneader, and an extruder, after [cooling solidification] grinding and a classification can be performed, a desired additive can be further mixed enough with mixers, such as a Henschel mixer, if needed, and the toner of this invention can be obtained.

[0145] As a mixer, for example, a Henschel mixer (Mitsui Mining Co., Ltd. make); super mixer (Kawata Mfg. make); RIBOKON (Okawara Mfg. Co., Ltd. make); NAUTA mixer, A turbulizer, a SAIKURO mix (Hosokawa Micron CORP. make); spiral pin mixer (product made from Pacific Ocean machine ** Co.); A rhe DIGE mixer (pine baud company make) is mentioned. As a kneading machine, it is begun to carry out KRC kneader (Kurimoto, Ltd. make); Bus KO kneader (product made from Buss); TEM die pressing, and is an opportunity (Toshiba Machine Co., Ltd. make); TEX 2 shaft kneading machine (Japan Steel Works, Ltd. make); P CM kneading machine (the Ikegai place company make); [3 roll mills, a mixing roll mill,] kneader (Inoue factory company make); — knee DEKKUSU (Mitsui Mining Co., Ltd. make); — MS type pressurized kneader — A Banbury mixer (the Kobe copper metallurgy place company make) is mentioned. NIDARUDA (the Moriyama factory company make); as a grinder A counter jet mill, micron jet, an INOMAIZA (Hosokawa Micron CORP. make); IDS mold mill, A PJM jet pulverizer A turbo mill (TABOE business company make) is mentioned. (Japanese pneumatic industrial company make); cross jet mill (Kurimoto, Ltd. make); — Ur Max (Nisso Engineering Co., Ltd. make); — SK Jet Ore Mill (Seishin Enterprise make); — KURIPU TRON (Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make); — As a classifier, a KURASSHIRU, Micron Classy fire, and SUPEDIKKUKURASHI fire (Seishin Enterprise make); turbo KURASSHI fire (Nissin engineering company make); micron separator, TABOPU REXX (ATP), a TSP separator (Hosokawa Micron CORP. make); Elbow jet (Nittetsu Mining Co., Ltd. make), Dispersion separator (Japanese new MACHIKKUE business company make); as **** equipment used in order to mention YM micro cut (the Yasukawa business-affairs company make) and to screen coarse grain etc. Ultrasonic (Koei Sangyo CO., LTD. make); A REZONA sheave, gyroscope shifter (TOKUJU CO., LTD.); — BAIBURA sonic system (Dalton Corp. make); SONIKURIN (Sintokogio, Ltd. make); — turbo screener (TABOE business company make); — micro shifter (Makino industrial company make); — circular oscillating **** etc. is mentioned.

[0146]

[Example] Hereafter, although this invention is explained in more detail with a concrete example, this invention is not limited to these at all.

[0147]

<Example A-1 of manufacture of Polymer A> styrene 79.8 mass sections acrylic-acid n-butyl 20.0 mass sections maleic-acid monobutyl The 0.2 mass section 2, 2-screw (it is KISHIRU to 4 and 4-G t-butyl PAOKI gardenia fruit

clo) propane After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 120 degrees C, agitating the xylene 200 mass section within a four 0.8 mass sections opening flask, each above-mentioned component was dropped over 4 hours. Furthermore, the polymerization was completed under xylene reflux and distillation removal of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, the obtained polymer is set to A-1. The obtained polymers A-1 were $K_a=8.63 \times 10^4$, the peak molecular weight 100,000, $M_w/M_n=3.2$, and $T_g=60$ degree C.

[0148]

<Example A-2 of manufacture of Polymer A> It sets for the example A-1 of manufacture, and is styrene. 79.4 mass sections acrylic-acid n-butyl 19.8 mass sections acrylic acid The 0.8 mass sections 2, 2-screw (it is KISHIRU to 4 and 4-G t-butyl PAOKI gardenia fruit clo) propane The polymer A-2 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into the 1.0 mass sections. The obtained polymers A-2 were $K_a=8.99 \times 10^3$, the peak molecular weight 200,000, $M_w/M_n=3.3$, and $T_g=60$ degree C.

[0149]

<Example A-3 of manufacture of Polymer A> It sets for the example A-1 of manufacture, and is styrene. 79.4 mass sections acrylic-acid n-butyl 19.8 mass sections methacrylic acid The 2.0 mass sections 2, 2-screw (it is KISHIRU to 4 and 4-G t-butyl PAOKI gardenia fruit clo) propane The polymer A-3 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into the 1.2 mass sections. The obtained polymers A-3 were $K_a=4.32 \times 10^3$, the peak molecular weight 300,000, $M_w/M_n=3.1$, and $T_g=60$ degree C.

[0150]

<Example A-4 of manufacture of Polymer A> It sets for the example A-1 of manufacture, and is styrene. 80.0 mass sections acrylic-acid n-butyl The 20.0 mass sections 2, 2-screw (it is KISHIRU to 4 and 4-G t-butyl PAOKI gardenia fruit clo) propane The polymer A-4 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into the 0.8 mass sections. The obtained polymers A-4 were $K_a=0$, the peak molecular weight 100,000, $M_w/M_n=3.0$, and $T_g=60$ degree C.

[0151]

<Example A-5 of manufacture of Polymer A> It sets for the example A-1 of manufacture, and is styrene. 64.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 16.0 mass sections methacrylic acid 20 mass sections 2, 2-screw (it is KISHIRU to 4 and 4-G t-butyl PAOKI gardenia fruit clo) propane The polymer A-5 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into the 0.8 mass sections. The obtained polymers A-4 were $K_a=4.32 \times 10^2$, the peak molecular weight 100,000, $M_w/M_n=3.1$, and $T_g=60$ degree C.

[0152]

<Example A-6 of manufacture of Polymer A> styrene 72.0 mass sections acrylic-acid n-butyl A 18.0 mass sections methacrylic acid The 10.0 mass sections 2, 2-screw (it is KISHIRU to 4 and 4-G t-butyl PAOKI gardenia fruit clo) propane After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 110 degrees C, agitating the xylene 200 mass section within a four 0.8 mass sections opening flask, each above-mentioned component was dropped over 6 hours. Furthermore, the polymerization was completed under xylene reflux and distillation removal of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, the obtained polymer is set to A-6. The obtained polymers A-6 were $K_a=8.63 \times 10^2$, the peak molecular weight 100,000, $M_w/M_n=19.8$, and $T_g=60$ degree C.

[0153] The physical properties of the above-mentioned polymer A-1 to A-6 are shown in Table 1.

[0154] <Example B-1 of manufacture of Polymer B> styrene 76.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 19.0 mass sections glycidyl methacrylate 5.0 mass sections di-t-butyl peroxide After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 120 degrees C, agitating the xylene 200 mass section within a four 5.0 mass sections opening flask, each above-mentioned component was dropped over 4 hours. Furthermore, a polymerization is completed under xylene reflux, distillation removal of the solvent is carried out under reduced pressure, and the polymer obtained in this way is set to B-1. The obtained polymers B-1 were $K_a=2.84 \times 10^3$, the peak molecular weight 10,000, $M_w/M_n=2.9$, and $T_g=60$ degree C.

[0155] It sets for the example B-1 of the <example B-2 of manufacture of Polymer B> manufacture, and is styrene. 72 mass sections acrylic-acid n-butyl 18 mass sections glycidyl methacrylate Ten mass sections di-t-butyl peroxide The polymer B-2 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into 5 mass sections. The obtained polymers B-2 were $K_a=1.42 \times 10^3$, the peak molecular weight 10,000, $M_w/M_n=2.8$, and $T_g=60$ degree C.

[0156] It sets for the example B-1 of the <example B-3 of manufacture of Polymer B> manufacture, and is styrene. 48 mass sections acrylic-acid n-butyl Twelve mass sections glycidyl methacrylate 40 mass sections di-t-butyl peroxide The polymer B-3 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into 5 mass sections. The obtained polymers B-3 were $K_a=3.55 \times 10^2$, the peak molecular weight 10,000, $M_w/M_n=3.0$, and $T_g=60$ degree C.

[0157] The physical properties of the above-mentioned polymer B-1 to B-3 are shown in Table 1.

[0158]

The <example D-1 of manufacture of low-molecular-weight polymer C+ polymer A-1> polymer A-1 30.0 mass sections styrene 56.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 14.0 mass sections di-t-butyl peroxide It was dropped into the xylene 200 mass section, having 1.4 mass sections above-mentioned applied it for 4 hours. Furthermore, a polymerization is completed under xylene reflux and the polymer obtained under reduced pressure by carrying out distillation removal of the solvent and doing in this way is set to D-1. The obtained polymers D-1 were peak

molecular weight 12,000 and Tg=60 degree C.

[0159]

It sets for the example D-1 of the <example D-2 of manufacture of low-molecular-weight polymer C+ polymer A-2> manufacture, and is a polymer A-2. 25.0 mass sections styrene 60.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 15.0 mass sections di-t-butyl peroxide Resin D-2 was obtained like the polymer D-1 except having changed into the 1.5 mass sections. The obtained polymers D-2 were peak molecular weight 12,000 and Tg=60 degree C.

[0160]

It sets for the example D-1 of the <example D-3 of manufacture of low-molecular-weight polymer C+ polymer A-3> manufacture, and is a polymer A-3. 25.0 mass sections styrene 59.2 mass sections acrylic-acid n-butyl 14.8 mass sections methacrylic acid 1.0 mass sections di-t-butyl peroxide The polymer D-3 was obtained like the example D-1 of manufacture except having changed into the 1.5 mass sections. The obtained polymers D-3 were peak molecular weight 12,000 and Tg=60 degree C.

[0161]

It sets for the example D-1 of the <example D-4 of manufacture of low-molecular-weight polymer C+ polymer A-4> manufacture, and is a polymer A-4. 25.0 mass sections styrene 60.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 15.0 mass sections di-t-butyl peroxide The polymer D-4 was obtained like the example D-1 of manufacture except having changed into the 1.5 mass sections. The obtained polymers D-4 were peak molecular weight 12,000 and Tg=60 degree C.

[0162]

It sets for the example D-1 of the <example D-5 of manufacture of low-molecular-weight polymer C+ polymer A-5> manufacture, and is a polymer A-5. 25.0 mass sections styrene 60.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 15.0 mass sections di-t-butyl peroxide The polymer D-5 was obtained like the example D-1 of manufacture except having changed into the 1.5 mass sections. The obtained polymers D-5 were peak molecular weight 12,000 and Tg=60 degree C.

[0163]

It sets for the example D-1 of the <example D-6 of manufacture of low-molecular-weight polymer C+ polymer A-6> manufacture, and is a polymer A-6. 25.0 mass sections styrene 60.0 mass sections acrylic-acid n-butyl 15.0 mass sections di-t-butyl peroxide The polymer D-6 was obtained like the example D-1 of manufacture except having changed into the 1.5 mass sections. The obtained polymers D-6 were peak molecular weight 12,000 and Tg=60 degree C.

[0164] [Example 1] 95 mass sections and a polymer B-2 were kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft kneading extrusion vessel after mixing with 5 mass sections and a Henschel mixer, cooling grinding of the polymer D-1 was carried out, and binding resin 1 was obtained. Resin physical properties were summarized in Table 1.

Binding resin 1 100 mass sections magnetic substance (pitch diameter of 0.2 micrometers) 90 mass sections hydrocarbon system wax Four mass sections triphenylmethane color lake compound After fully front-mixing the 2 mass sections above-mentioned ingredient with a Henschel mixer, melting kneading was carried out with the 2 shaft kneading extruder set as 110 degrees C. After cooling the obtained kneading object and carrying out coarse grinding by the cutter mill, it pulverized using the pulverizer using a jet stream, and the obtained pulverizing object was further classified with the pneumatic-elutriation machine, and classification pulverized coal (toner particle) with a weighted mean particle size of 7.5 micrometers was obtained.

[0165] The forward electrification nature hydrophobic silica 1.0 mass section manufactured with dry process was added to the obtained classification pulverized coal 100 mass section, it mixed with the Henschel mixer, and the sieve and the toner 1 were obtained in the mesh of 150 micrometers of openings. Toner physical properties are shown in Table 2.

[0166] The following evaluation trial was performed using the obtained toner 1.

[0167] Convert copying machine GP-605 (Canon [, Inc.], Inc. make) of <image evaluation test> marketing so that process speed may increase 1.5 times, and it sets under ordinary temperature / normal-relative-humidity environment (23 degrees C / 60%RH). Using the test chart of 4% of printing ratios, copy 100,000 sheets and it sets under each environment under an ordinary temperature damp environment and a high-humidity/temperature environment (23 degrees C / 5%RH) (32.5 degrees C / 80%RH). Using the test chart of 4% of printing ratios, the 50,000-sheet copy was performed and image evaluation of image concentration, fogging, poor cleaning, the image dirt accompanying welding, etc. was performed, respectively.

[0168] Image concentration was measured using the "Macbeth reflection density meter" (made in Macbeth). Fogging measured the reflection density of the transfer paper after copying the reflection density and solid white of a transfer paper using the "reflection density meter" (Tokyo Denshoku technical pin center, large company make), and made the difference the fogging value.

[0169] Image dirt was evaluated by viewing and observing the obtained image.

A (A): Don't generate at all.

B (good): Although minute dirt is generated, it is satisfactory practically.

C (good): The dirt on punctate and a line is generated and repeat generating and disappearance.

D (bad): Dirt is generated and does not disappear.

[0170] The fixing assembly of copying machine NP-6035 (Canon [, Inc.], Inc. make) of <fixing evaluation test> marketing was taken out outside, it operated also out of the copying machine, a setup of fixing temperature to arbitration was enabled, and it evaluated by *** (ing) 100 g/m² paper which is supporting the non-established

image using the external fixing assembly which converted process speed so that it might become 150 mm/sec. In the 130-180-degree C temperature requirement, temperature control was carried out at intervals of 5 degrees C, the non-established image was established at each temperature, five round trip rubbing of the obtained image was carried out in the SHIRUBON paper to which the load of 4.9kPa(s) was applied, and the point that the image concentration decreasing rate in rubbing order became 10% or less was made into fixing initiation temperature. It excels in fixable, so that this temperature is low. Measurement of image concentration was performed by measuring reflection density with the Macbeth densimeter (made in Macbeth) (evaluation environment; 23 degrees C, 60%RH). [0171] The process speed of the <offset-proof nature evaluation test> above-mentioned external fixing assembly was converted into 150 mm/sec, and the offset-proof sex test was evaluated by ****(ing) a non-established image. On the occasion of evaluation, temperature control of the fixing roller temperature was carried out at intervals of 180-240 degrees C, and temperature which the toner offset to the fixing roller was made into offset temperature (evaluation environment; 23 degrees C, 60%RH).

[0172] <Blocking resistance evaluation trial> toner 20g is put into a plastics cup, it is left for five days in a 50-degree C thermostat, and viewing estimates a subsequent toner condition. The rank division is as follows.

A (A): A lump is not seen but is smooth it.

B (good): Although some condensation is seen, it gets loose immediately.

C (good): Although a pellet is seen, get loose simply.

D (bad): A lump is seen and don't get loose easily.

[0173] These image evaluations, fixing evaluation, offset-proof nature evaluation, and a blocking resistance evaluation result were summarized in Table 3.

[0174] [Example 2] 90 mass sections and a polymer B-1 were mixed with 10 mass sections and a Henschel mixer, and the polymer D-2 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 2 was obtained.

[0175] In the example 1, the toner 2 was similarly obtained except changing binding resin 1 into the above-mentioned binding resin 2. Same evaluation was performed about this toner 2. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0176] [Example 3] 95 mass sections and a polymer B-1 were mixed with 5 mass sections and a Henschel mixer, and the polymer D-3 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 3 was obtained.

[0177] In the example 1, the toner 3 was similarly obtained except changing binding resin 1 into binding resin 3. Same evaluation was performed about this toner 3. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0178] [Example 1 of a comparison] 90 mass sections and a polymer B-1 were mixed with 10 mass sections and a Henschel mixer, and the polymer D-4 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 4 was obtained.

[0179] In the example 1, the toner 4 was similarly obtained except changing binding resin 1 into binding resin 4. Same evaluation was performed about this toner 4. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0180] [Example 4] 95 mass sections and a polymer B-3 were mixed with 5 mass sections and a Henschel mixer, and the polymer D-5 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 5 was obtained.

[0181] In the example 1, the toner 4 was similarly obtained except changing binding resin 1 into binding resin 5. Same evaluation was performed about this toner 4. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0182] [Example 5] 90 mass sections and a polymer B-2 were mixed with 10 mass sections and a Henschel mixer, and the polymer D-6 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 6 was obtained.

[0183] In the example 1, the toner 6 was similarly obtained except changing binding resin 1 into binding resin 6. Same evaluation was performed about this toner 6. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0184] [Example 2 of a comparison] In the example 1, the toner 7 was similarly obtained except only a polymer D-1 changing binding resin 1. Same evaluation was performed about this toner 7. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0185] [Example 6] 99 mass sections and a polymer B-3 were mixed with 1 mass section and a Henschel mixer, and the polymer D-1 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 8 was obtained.

[0186] In the example 1, the toner 8 was similarly obtained except changing binding resin 1 into binding resin 8. Same evaluation was performed about this toner 8. About toner physical properties, the evaluation result was summarized in Table 2 in Table 3.

[0187] [Example 3 of a comparison] The 99.5 mass sections and a polymer B-3 were mixed with the 0.5 mass section and a Henschel mixer, and the polymer D-1 was kneaded at 200 degrees C with the 2 shaft extruder, and carried out cooling grinding, and binding resin 9 was obtained.

[0188] In the example 1, the toner 9 was similarly obtained except changing binding resin 1 into binding resin 9. Same evaluation was performed about this toner 9. About toner physical properties, the evaluation result was

summarized in Table 2 in Table 3.

[0189]

[Table 1]

重合体 A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Ka	8.63×10^4	8.99×10^3	4.32×10^3	0	4.32×10^2	8.63×10^2
平均分子量	10 万	20 万	30 万	10 万	10 万	10 万
Mw/Mn	3.2	3.3	3.1	3.0	3.1	19.8
酸価	0.65	6.24	13.0	0	130	65
重合体 B	B-1	B-2	B-3			
Kb	2.84×10^3	1.42×10^3	3.55×10^2			
平均分子量	1 万	1 万	1 万			
Mw/Mn	2.9	2.8	3.0			

[0190]

[Table 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	実施例 5	比較例 2	実施例 6	比較例 3
D/B (質量比率)	95/5	90/10	95/5	90/10	95/5	90/10	100/0	99/1	98.5/0.5
A/B (質量比率)	85.1/14.9	89.2/30.8	82.8/17.4	0/100	82.8/17.4	89.2/30.8	100/0	99.7/3.3	99.4/1.8
C/(A+B) (質量比率)	86.5/33.5	87.5/32.5	71.2/28.8	90/10	71.2/28.8	87.5/32.5	70/30	88.3/30.7	88.6/30.4
Ka × Kb	1.23×10^4	2.55×10^4	1.22×10^4	0	1.53×10^4	1.23×10^4	0	3.08×10^4	3.08×10^4
Ka/Kb	80.7	3.17	1.52	0	1.22	0.808	0	243	243
(MoA/Ka) × (MoB/Kb)	8.13	78.4	2.48	—	8521	818	—	32.7	32.7
ト-酸価 (mgOH/g)	0.1	1.2	8.9	0	30	14.9	1.4	0.1	0.1
THF 不溶分 (質量%)	20	18	30	0	28	25	0	10	5
Mn	4800	5000	5000	5200	4800	4700	5200	5200	5200
Mw	80000	70000	72000	75000	85000	88000	75000	75000	75000
Mw/Mn	12.5	14.0	14.4	14.4	13.5	14.5	14.4	14.4	14.4
ト-Tg (°C)	58	58	58	58	58	58	58	58	58

[0191]

[Table 3]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	実施例 5	比較例 2	実施例 6	比較例 3
耐ワット性		240	240	240	200	240	240	200	230	210
定着性		130	130	130	140	135	135	140	135	140
耐保存性	23°C/60%RH	画像濃度	1.45	1.45	1.46	1.40	1.41	1.42	1.40	1.40
		かぶり	0.38	0.30	0.56	0.48	0.89	0.97	0.49	0.48
		画像汚れ	A	A	A	C	A	A	C	C
	32.5°C/80%RH	画像濃度	1.40	1.40	1.41	1.05	1.30	1.31	1.10	1.15
		かぶり	0.28	0.25	0.44	0.38	0.68	0.64	0.37	0.37
		画像汚れ	A	A	A	D	B	B	D	D
	23°C/5%RH	画像濃度	1.44	1.44	1.45	1.30	1.35	1.35	1.28	1.30
		かぶり	0.55	0.45	0.84	0.67	1.10	1.02	0.50	0.85
		画像汚れ	A	A	A	C	A	A	C	C

[0192]

[Effect of the Invention] As explained above, the toner of this invention was excellent in development nature, fixable, offset-proof nature, and blocking resistance, and is further equipped with the outstanding endurance which is equal also to the preservation under highly humid, and offer of a good image of it is attained over a long period of time.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-241427
(P2003-241427A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1 2 H 0 0 5
9/083			3 2 5
			3 3 3
			1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-40892 (P2002-40892)

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 藤川 博之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤本 雅己

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 現像性、定着性、耐オフセット性、耐ブロッ
キング性に富み、耐久性に優れたトナーを提供する。

【解決手段】 カルボキシシル基、酸無水物基及びそのモ
ノエステル基のいずれかを含むビニル系重合体Aと、エ
ポキシ基を含有するビニル系重合体Bとを構成成分とし
て含有し、且つ、上記重合体の官能基が互いに反応して
なる架橋生成物を含む結着樹脂を用いてトナーを構成す
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも反応性の官能基aを有する重合体A及び官能基aと反応する官能基bを有する重合体Bを構成成分として、 $A/B=98/2\sim 2/98$ の質量比率で含有してなり、該官能基aと官能基bとが反応してなる架橋構造を有し、該重合体A及び重合体B中の官能基当量数当たりの単位質量 (K_a 、 K_b) がそれぞれ 1×10^2 乃至 $1\times 10^6\text{ g/mol}$ であり、 K_a と K_b の積 ($K_a\times K_b$) が 1×10^4 乃至 1×10^{11} であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該重合体A及び重合体B中の官能基当量数当たりの単位質量 (K_a 、 K_b) がそれぞれ 5×10^2 乃至 $5\times 10^5\text{ g/mol}$ であり、 K_a と K_b の積 ($K_a\times K_b$) が 1×10^5 乃至 1×10^{10} であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該重合体A及び重合体B中の官能基当量数当たりの単位質量 (K_a 、 K_b) がそれぞれ 1×10^3 乃至 $1\times 10^5\text{ g/mol}$ であり、 K_a と K_b の積 ($K_a\times K_b$) が 1×10^6 乃至 1×10^9 であることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】 該重合体A及びBにおいて、 K_a と K_b の比 (K_a/K_b) が、 5×10^{-4} 乃至 2×10^3 であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該重合体A及びB中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、ピーク分子量 (M_pA 、 M_pB) が、それぞれ、 $3,000$ 乃至 $800,000$ であり、 $(M_pA/K_a)\times (M_pB/K_b)=1\times 10^{-4}$ 乃至 1×10^7 であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該重合体A及びB中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、重量平均分子量 (M_w) と質量平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) がそれぞれ $M_w/M_n\leq 100$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該重合体Aにおいて、官能基aがカルボキシル基、酸無水物基及びそのモノエステル基のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該重合体Aにおいて、THF可溶分の酸価が 0.1 乃至 100 mg KOH/g であることを特徴とする請求項7に記載のトナー。

【請求項9】 該重合体Bにおいて、官能基bがエポキシ基であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該重合体A及びBの少なくとも一方が、ビニル系重合体であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該重合体A及びBの少なくとも一方が、スチレン/アクリル系共重合体であることを特徴とする請求項10に記載のトナー。

【請求項12】 該結着樹脂が、さらに低分子量重合体Cを含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該低分子量重合体C中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、ピーク分子量が $3,000$ 乃至 $40,000$ であることを特徴とする請求項12に記載のトナー。

【請求項14】 該重合体A、重合体B及び重合体Cの質量比率が $C/(A+B)=98/2\sim 30/70$ であることを特徴とする請求項12または13に記載のトナー。

【請求項15】 該低分子量重合体Cが、ビニル系重合体であることを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該着色剤が、磁性酸化鉄であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法及びトナージェット記録法の如き記録法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び、特公昭43-24748号公報等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し種々の手段により感光体上に電気的潜像 (静電潜像) を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気等により定着し、複写物を得るものであり、感光体上に転写されずに残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上記の工程が繰り返されるものである。

【0003】近年、このような複写装置は、複合化やパーソナル化等、変遷しつつある市場ニーズを反映し、より小型化、より軽量化、より高速化、そしてさらなる高信頼性が厳しく追及されてきており、その結果、トナーに要求される性能もより高度化してきている。

【0004】例えば、トナー像を紙等の転写シートに定着する工程に関して、種々の方法や装置が提案、開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる加熱圧着方式である。熱ローラーによる加熱圧着方式は

トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラー表面に、被定着シートのトナー像を加熱ローラー表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0005】しかし、上述の従来多用されてきた熱ローラー定着方式は、転写材の通過或いは他の外的要因で熱ローラーの温度が変動することによる定着不良、また、加熱ローラーへトナーが転移する、いわゆるオフセット現象を防止するために、加熱ローラーを最適な温度範囲に維持する必要がある、このためには加熱ローラー或いは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を必要とすると共に、画像形成装置の大型化や機内昇温を招く結果となる。

【0006】そこで、従来から、定着ローラー表面にトナーを付着させない、或いは低温定着を向上させる目的で、各種各様の手段が提案されてきた。例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂などで形成し、さらにオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するために、シリコンオイルのような離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点できわめて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、やはり定着装置が複雑になり、装置が大型化する等の問題点を有している。

【0007】従って、良好なトナー顕画像の転写材への定着性、及びオフセット防止等を達成しつつ、効率の良い定着性を実現するためには、上述のような定着装置に加え、トナーの特性に負うところが非常に大きくなる。

【0008】つまり、特にオフセット防止技術という観点からは、オフセット防止液体の供給による耐オフセット方式は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が強く望まれているのが現状である。そこで、トナー自体の離型性を増すために、加熱時に十分溶融するような低分子量ポリエチレン、低分子ポリプロピレン等のワックスを添加する方式も提案されている。

【0009】トナーの粒子中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特公昭52-3304号、同52-3305号、特開昭57-52574号公報に開示されている。

【0010】さらに、特開平3-50559号公報、同2-79860号、同1-109359号、特開昭62-14166号、同61-273554号、同61-94062号、同61-138259号、同60-252361号、同60-252360号、同60-217366号公報にワックスをトナー粒子に含有させることが開示されている。

【0011】これらのワックスは、トナーの低温時や高

温時の耐オフセット性の向上や、低温定着時の定着性の向上のために用いられている。反面、トナーの耐ブロッキング性を悪化させたり、機内の昇温によってトナーの現像性が低下したり、また、長期間トナーを放置した際にワックスがトナー表面に転移して現像性を悪化させる場合があった。

【0012】以上述べてきたこれらの提案は、定着性、耐オフセット性を向上させるという点では効果がある。しかし、高速機等に適用した場合、まだまだ性能が不十分であり、さらなる改善が求められる。そこで、この他の方法として、バインダー樹脂（結着樹脂）に改良を加える工夫がいろいろ試みられている。

【0013】例えば、オフセットを防止するために、トナー中のバインダー樹脂のガラス転移温度（T_g）や分子量を高め、トナーの溶融粘度を向上させる方法も知られている。しかしながら、このような方法でオフセット現象を改善した場合、現像性にはさほど影響を与えないが、定着性が不十分となり、高速現像化や省エネルギー化において、要求される低温度化での定着性、即ち低温定着性が劣るという問題が生じる。

【0014】トナーの低温定着性を改良するには、溶融時におけるトナーの粘度を低下させて定着部材との接触面積を大きくさせる必要がある、このために使用するバインダー樹脂のT_gや分子量を低くすることが要求される。

【0015】即ち、低温定着性と耐オフセット性とは相反する一面を有することから、これらの機能を同時に満足させるトナーの開発は非常に困難である。

【0016】この問題を解決するために、例えば特公昭51-23354号公報には、架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが開示され、さらにはビニル系重合体において、T_g、分子量及びゲルコンテンツを組み合わせたブレンド系のトナーが多数提案されている。

【0017】このような架橋されたビニル系重合体或いはゲル分を含有するトナーは、耐オフセット性においては優れた効果を示す。しかし、これらを含有させるにあたり、トナー原材料としてこの架橋されたビニル重合体を用いると、トナー製造時の溶融混練工程にて、重合体中の内部摩擦が非常に大きくなり、大きなせん断力が重合体にかかる。このために多くの場合、分子鎖の切断が起こり、溶融粘度の低下を招き、耐オフセット性に悪影響を与える。

【0018】そこで、これを解決するために、特開昭55-90509号、同57-178249号、同57-178250号、同60-4946号公報では、カルボン酸を有する樹脂と金属化合物をトナー原材料として用い、溶融混練時に加熱反応させ、架橋重合体を形成させてトナー中に含有させることが開示されている。

【0019】また、ビニル系樹脂単量体とさらに特異な

モノエステル化合物とを必須構成単位とするバインダー樹脂と多価金属化合物とを反応させ、金属を介して架橋するということが特開昭61-110155号、同61-110156号公報に開示されている。

【0020】また、特開昭63-214760号、同63-217362号、同63-217363号、同63-217364号公報では、低分子量と高分子量の2群に分かれる分子量分布を有し、低分子量側に含有されたカルボン酸基と多価金属イオンを反応させ架橋させる（溶液重合して得られた溶液に金属化合物の分散液を加え、加温して反応させる）ということが開示されている。

【0021】また、特開平2-168264号、同2-235069号、同5-173363号、同5-173366号、同5-241371号公報では、結着樹脂中の低分子量成分と高分子量成分の分子量、混合比、酸価及びその比率を制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0022】また、特開昭62-9256号公報では、分子量と樹脂酸価が異なる2種類のビニル系樹脂をブレンドしたトナー用バインダー組成物について開示されている。

【0023】また、特開平3-63661号、同3-63662号、同3-63663号、同3-118552号公報では、カルボキシル基含有ビニル共重合体とグリシジル基含有ビニル共重合体に金属化合物を反応させて架橋させるということが開示されている。

【0024】また、特開平7-225491号、同8-44107号公報では、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ樹脂が反応し架橋構造を形成するということが開示されている。

【0025】また、特開昭62-194260号、特開平6-11890号、同6-222612号、同7-20654号、同9-185182号、同9-244295号、同9-319410号、同10-87837号、同10-90943号公報では、グリシジル基含有樹脂を架橋剤として用い、カルボキシル基含有樹脂より構成される樹脂組成物において、分子量分布、ゲル分、酸価、エポキシ価などを制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0026】以上述べてきたこれらの提案は、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスを大幅に向上させるという効果を示すが、現像性や機械的強度がまだ不十分であり、プリントボリュームの大きい電子写真装置に用いた場合には、耐久性に依然改善の余地があり、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をさらに向上させる必要がある。また、定着ウェブ等を用いない定着器を用いたマシンや高速機に用いた場合には、耐オフセ

ット性には未だ改善の余地がある。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決し、現像性、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性に優れているトナーを提供することにある。

【0028】さらに、本発明の目的は、耐久性に優れているトナーを提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも反応性の官能基aを有する重合体A及び官能基aと反応する官能基bを有する重合体Bを構成成分として、 $A/B=98/2 \sim 2/98$ の質量比率で含有してなり、該官能基aと官能基bとが反応してなる架橋構造を有し、該重合体A及び重合体B中の官能基当量数当たりの単位質量（ K_a 、 K_b ）がそれぞれ 1×10^2 乃至 1×10^6 （ g/mol ）であり、 K_a と K_b の積（ $K_a \times K_b$ ）が 1×10^4 乃至 1×10^{11} であることを特徴とするトナーに関する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明者等は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーにおいて、該結着樹脂として、特有の重合体Aと特有の重合体Bを特定の比率で含有し、トナー中に特定の架橋構造を有することにより、良好な現像性、耐久性、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性が達成できることを明らかにした。

【0031】尚、特開2000-250266号公報では、動的粘弾性における温度分散測定で求めた架橋間分子量を規定したトナーを開示しているが、本発明は架橋構造そのものを数値化したもので、思想的に異なったものである。

【0032】本発明における効果発現について、以下に述べる。

【0033】本発明の特徴は、反応性の官能基aを有する重合体Aと官能基aと反応する官能基bを有する重合体Bを少なくとも含有する結着樹脂を用いてトナーを構成することにより、樹脂製造時またはトナー製造時に官能基aと官能基bとが架橋反応し、結果として重合体Aと重合体Bの架橋反応物（以下ゲル分と呼ぶ）がトナー中に含有されることにある。

【0034】本発明においては、最終的にトナー中に本発明にかかる架橋構造を有していれば良く、そのために樹脂製造時において、予め反応させたものを使用しても良い。反応手段としては、①重合体Aと重合体Bを溶液状態で混合し、反応釜内で熱を加えることにより架橋反応を起こさせる、また、②重合体Aと重合体Bをそれぞれ反応釜から取り出し、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドを行い、2軸押し出し機等で熱熔融混練することにより、架橋反応を起こさせたものを使用しても良

い。

【0035】結着樹脂中にゲル分を生成させるためには、重合体Aと重合体Bを $A/B=98/2\sim2/98$ の質量比率で用いる必要がある。この範囲を示す場合、効果的にゲル分の生成が行われる。

【0036】重合体Aまたは重合体Bの質量比率が、2%未満の場合、架橋反応が不十分であり、ゲル分の生成が少なくなり、耐オフセット性の効果が発現しにくくなる。

【0037】また、かかる重合体A及び重合体B中の官能基当量数当たりの単位質量 (K_a 、 K_b) はそれぞれ 1×10^2 乃至 $1\times10^6\text{g/mol}$ であり、且つ、 K_a と K_b の積 ($K_a\times K_b$) は 1×10^4 乃至 1×10^{11} である。好ましくは K_a 、 K_b がそれぞれ 5×10^2 乃至 $5\times10^5\text{g/mol}$ であり、 $K_a\times K_b$ が 1×10^5 乃至 1×10^{10} であり、特に好ましくは K_a 、 K_b がそれぞれ 1×10^3 乃至 $1\times10^5\text{g/mol}$ であり、 $K_a\times K_b$ が 1×10^6 乃至 1×10^9 である。

【0038】尚、重合体A及び重合体B中の官能基当量数当たりの単位質量 (K_a 、 K_b) とは、重合体中の官能基間の距離を相対的に数値化したものであり、増大するほど官能基間の距離が大きいことを示しており、架橋体の網目構造の網目の「一辺」を示しており、 K_a と K_b の積 ($K_a\times K_b$) は、網目構造の網目の「大きさ」を示している。

【0039】 $K_a\times K_b$ が上記範囲の値を示す場合、トナー製造時の混練工程において強靱性を保持し、トナー中に十分なゲル分を含有させることが可能となり、良好な耐オフセット性、耐久性を発現する。また、ゲル分の架橋密度が高くなるため、ワックスを含有させる際においても、良好な分散性を発現し、現像性、低温定着性を良好させる。また、定着ローラーなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に熱ローラー定着器搭載マシンに適用した場合、定着ローラー及び加圧ローラーなどの加熱部材へのトナーのオフセット量が激減し、事実上汚れが発生しない。さらに、そのクリーニング部材であるウェブを取り付ける必要が無くなり、クリーニング部材レス定着器を実現できる。このような利点から、熱ローラー方式以外のフィルムを介した定着方式であり、ウェブを持たないサーフ定着方式にも好適に使用される。またさらに、定着ローラーからの定着画像の離型性がよく、先端部に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラー或いは定着フィルムに付着した場合でも、非定着シートを1枚通過させるだけで、この付着トナーの大部分を排出することができ、裏汚れを最大限にとどめることができる。

【0040】 $K_a\times K_b$ が 1×10^4 未満の場合、得られるゲル分の架橋構造における網目が小さくなるため、トナー製造時の混練工程において強靱性に乏しく、ゲル

分が剪断されてしまい、結果的にトナー中にゲル分を十分含有させることができなくなってしまう。このため、耐オフセット性が悪化する。

【0041】また、 $K_a\times K_b$ が 1×10^{11} を超える場合、架橋密度の低い架橋体が生成してしまうため、耐オフセット性が悪化する。

【0042】重合体A及びBにおいて、 K_a と K_b の比 (K_a/K_b) は、 5×10^{-4} 乃至 2×10^3 であることが好ましい。この K_a と K_b の比 (K_a/K_b) は、得られるゲル分の架橋構造における網目の「歪さ」を数値化したものであり、上記範囲においては、トナー製造時の混練工程において強靱性を保持し、トナー中に十分なゲル分を含有させることが可能となり、良好な耐オフセット性、耐久性を発現する。

【0043】 K_a と K_b の比 (K_a/K_b) が上記範囲外の場合、網目が歪になり、ゲル分の強靱性に乏しく、耐オフセット性、耐久性が悪化する。

【0044】上記重合体A及びBのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、該重合体A及びBのピーク分子量 (M_pA 、 M_pB) はそれぞれ3,000乃至800,000であり、 $(M_pA/K_a)\times(M_pB/K_b)$ が 1×10^{-4} 乃至 1×10^7 であることが好ましい。この $(M_pA/K_a)\times(M_pB/K_b)$ は、ゲル分中の網目構造中の網目の「個数」を相対的に表現したもので、ゲル分架橋密度を示したものである。上記範囲の時、強靱力のあるゲル分の生成が可能であり、良好な耐オフセット性、耐久性を発現する。

【0045】 $(M_pA/K_a)\times(M_pB/K_b)$ が上記範囲外の場合、架橋密度が高くなりすぎた場合、強靱性が乏しくなったり、ワックスを添加する場合、低温定着性の効果が発現されにくくなる。架橋密度が低くなりすぎた場合、耐オフセット性、耐久性が悪化する。

【0046】また、該重合体A及びBの重量平均分子量 (M_w) と質量平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) はそれぞれ $M_w/M_n\leq100$ であることが好ましい。

【0047】 $M_w/M_n\leq100$ であるとき、樹脂同士が均一に分散し、架橋反応が生じる。特に、 $M_w/M_n\leq20$ である場合、それぞれの重合体の分子量分布がシャープになるため、架橋成分がより均一になり、より強靱なゲル分が生成する。 $M_w/M_n>100$ の場合、不均一なゲルが生成するため、強靱性が乏しく、耐オフセット性、耐ブロッキング性に効果的に作用しない。また、定着性を悪化させる。

【0048】本発明において用いられる重合体Aの官能基aと重合体Bの官能基bは、熱架橋反応を生じる官能基の組み合わせである。例えば、官能基aがカルボキシル基、酸無水物基及びそのモノエステル基の場合、官能

基bが、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、シクロカーボネート基、オキサゾリン基、アミノ基、アジリジン基、エビスルフィド基、オキセタン基が選択される。その中で、官能基aがカルボキシル基、酸無水物基及びそのモノエステル基であり、且つ官能基bがエポキシ基である組み合わせが好ましい。

【0049】官能基aを有するモノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、チグリン酸及びアングリカ酸などの不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸等不飽和ジカルボン酸、そのモノエステル誘導体、無水物及び α -或いは β -アルキル誘導体が挙げられる。

【0050】上記官能基aを有する重合体Aは、THF可溶分の酸価が0.1乃至100mg KOH/gであることが好ましく、さらには0.1乃至50mg KOH/gが好ましく、さらに好ましくは0.5乃至40mg KOH/g、特に好ましくは0.5乃至30mg KOH/gである。重合体Aが上記範囲の酸価を有する場合、良好な現像性及び定着ローラーなどの加熱部材の汚染防止を達成できる。

【0051】上記重合体Aの酸価が、0.1mg KOH/g未満の場合は、現像性及び定着ローラーなどの加熱部材の汚染防止効果が発現しない。100mg KOH/gである場合、正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の負帯電性が強くなり、現像性が悪化する。

【0052】また、重合体Bにおいて、官能基bがエポキシ基であるモノマーを少なくとも用いて重合された重合体であることが好ましい。例えば、モノマーとしては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 β -メチルグリシジル、メタクリル酸 β -メチルグリシジル、アリルグリシジリエーテル、アリル β -メチルグリシジリエーテル、ビスグリシジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルフォスフェート；グリシジルアルコールと不飽和カルボン酸のエステル、不飽和グリシジリエーテル、アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどである。

【0053】本発明で用いられる重合体A及びBは、上記、反応性官能基を有したビニルモノマーが少なくとも重合された、ビニル系重合体であることが好ましい。用いられるその他のビニルモノマーとしては以下のようなモノマーが挙げられる。

【0054】例えばスチレン； o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、 p -エチルスチレン、

2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン等スチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等エチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等ハロゲン化ビニル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンのようなビニルケトン類； N -ビニルピロール、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルインドール、 N -ビニルピロリドンのような N -ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのようなアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体；などである。

【0055】これらのビニルモノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0056】これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン/アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましく、この場合、少なくともスチレン系共重合体成分またはスチレン/アクリル系共重合体成分を65質量%以上含有することが定着性、混合性の点で好ましい。

【0057】重合体A及びBのガラス転移温度（ T_g ）は、40～70℃が好ましい。 T_g が40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

【0058】また、該結着樹脂中に、さらに低分子量重合体Cを含有することが好ましい。この低分子量重合体Cは、THF可溶分のGPCによる分子量測定において、ピーク分子量が3,000乃至40,000であることが好ましく、さらに好ましくは分子量5,000乃至20,000の領域にメインピークを持つものが良い。

【0059】メインピークが分子量4,000未満の場合には、トナーの溶解粘度が低下し、トナー粒子中における材料の分散性が悪化し、不均一な帯電分布になり、カブリ等が悪化し、現像性及び耐久性が悪く、分子量が30,000を超える場合には、定着性が悪化する。

【0060】さらに、重合体A、Bに対する質量比率C/(A+B)が、98/2～30/70であることが好ましい。さらに、該低分子量重合体Cは、ビニル系重合体であることが好ましい。

【0061】上記低分子量重合体Cをさらに含有することにより、結着樹脂全体の粘度を低下させることができ、材料の分散性が向上し、架橋の反応性をさらに上げることができる。また、定着性を良好化できる。また、他の原材料のトナー粒子中における分散性を改良すること

ができ、耐久時における現像安定性を改良することができる。

【0062】また、重合体Cのガラス転移温度（ T_g ）は、40～70℃が好ましい。 T_g が40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

【0063】また、本発明において、トナー中のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、数平均分子量（ M_n ）が好ましくは1,000乃至40,000、さらに好ましくは2,000乃至20,000であり、特に好ましくは3,000乃至15,000であることがよく、重量平均分子量（ M_w ）が好ましくは10,000乃至10,000,000、さらに好ましくは20,000乃至5,000,000、特に好ましくは30,000乃至1,000,000であることが良い。

【0064】本発明のトナーが、THF可溶分のGPCのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスを取ることができる。また、トナーが適正な帯電量及び強靱性を保持することが可能となり、良好な現像性と耐久性を達成できる。

【0065】トナーの数平均分子量が1,000未満の場合または重量平均分子量が10,000未満の場合は、トナーの熔融粘度が低下し、耐ブロッキング性が悪化する。数平均分子量が40,000を超える場合または重量平均分子量が10,000,000を超える場合は、結着樹脂中の高分子成分と低分子成分との相溶性が悪化し、十分な定着性を得ることができない。

【0066】さらに、本発明のトナーは、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有しても良い。さらに好ましくは0.5乃至50質量%、特に好ましくは2乃至45質量%含有することが好ましい。

【0067】THF不溶分が60質量%を超える場合、定着性が悪化するだけでなく、トナー中の材料分散性の悪化に伴い、トナーの帯電性が不均一になり現像性、耐久性が悪化する。

【0068】本発明のトナーは、酸価が0.1乃至50mg KOH/gであることが好ましく、さらに好ましくは0.5乃至40mg KOH/g、特に好ましくは0.5乃至30mg KOH/gである。本発明のトナーが、所望の酸価を有することにより、良好な現像性、定着性及び定着ローラーなどの加熱部材の汚染防止を達成できる。

【0069】トナーの酸価が0.1mg KOH/g未満の場合には、現像性、定着性、定着ローラー汚れ抑制効果が発現せず、50mg KOH/gを超える場合には、正帯電性トナーに適用した場合、トナー粒子中の負帯電性が強くなり、現像性が悪化する。

【0070】本発明のトナーのガラス転移温度（ T_g ）

は、50乃至70℃が好ましい。 T_g が50℃未満の場合は保存性が悪化し、70℃を超える場合には定着性が悪化する。

【0071】本発明において、トナー及び結着樹脂のTHFを溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0072】＜GPCによる分子量分布の測定＞40℃のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは、昭和電工社製の分子量が10²～10⁷程度のもを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。尚、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H（HXL）、G2000H（HXL）、G3000H（HXL）、G4000H（HXL）、G5000H（HXL）、G6000H（HXL）、G7000H（HXL）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0073】また、試料は以下の様にして作製する。

【0074】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2～0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）などが使用できる。）を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0075】本発明において、トナー中の結着樹脂成分のTHF不溶分及び原料結着樹脂のTHF不溶分、トナーのガラス転移温度は以下のようにして測定される。

【0076】＜THF不溶分の測定＞トナー約2.0gを秤量し（ W_1 g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙社製No. 86R）を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶成分量を秤量する（ W_2 g）。また、トナー中の焼却残灰分の重さを求める（ W_3 g）。

【0077】焼却残灰分は以下の手順で求める。あらか

じめ精秤した30mlの磁性るつばに約2.0gの試料を入れ精秤し、試料の質量(W_a)gを精秤する。るつばを電気炉に入れ約900℃で約3時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケーター中に1時間以上放冷し、るつばの質量を精秤する。ここから、焼却残灰分(W_b)gを求める。

$$\text{THF不溶分} = \{W_1 - (W_3 + W_2)\} \times 100 / (W_1 - W_3) (\%)$$

【0081】<酸価の測定>トナーの酸価は、トナーのTHF可溶成分の酸価を、樹脂成分の酸価に換算した値を意味する。

【0082】基本操作はJIS K-0070に準ずる。

(1) 試料は予めトナー及び結着樹脂のTHF不溶成分を除去して使用するか、上記のTHF不溶分の測定で得られるソックスレー抽出器によるTHF溶媒によって抽出された可溶成分を試料として使用する。試料の粉碎品0.5~2.0gを精秤し、可溶成分の重さを W_g とする。

(2) 300mlのビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール(4/1)の混合液150mlを加え溶解する。

(3) 0.1mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。(例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(workstation)とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。)

(4) この時のKOH溶液の使用量を S mlとし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量を B mlとする。

(5) 次式により酸価を計算する。 f はKOHのファクターである。

$$\text{【0083】酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0084】<トナーのガラス転移温度の測定>トナーのガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量計(DSC測定装置)、DCS-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0085】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。それをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40℃~100℃の範囲において比熱変化が得られる。このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明のトナーのガラス転移温度 T_g とする。

【0086】重合体A及びBの合成方法として本発明に用いることのできる重合法として、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0087】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不

【0078】

$(W_b/W_a) \times 100 =$ 焼却残灰分含有率(質量%)
この含有率から試料中の焼却残灰分の質量(W_3 g)が求められる。

【0079】THF不溶分は下記式から求められる。

【0080】

溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合濃度が大きく、高重合度のもので得られる。さらに、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であることから、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0088】しかしながら、添加した乳化剤のために重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0089】懸濁重合においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下(好ましくは10~90質量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100質量部に対して0.05~1質量部で用いられる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0090】樹脂組成物の調製に使用される樹脂組成物の高分子量重合体は、本発明の目的を達成するために、以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独或いは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0091】多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ- t -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(t -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリス-(t -ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ- t -ブチルパーオキシバレリクアシッド- n -ブチルエステル、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- t -ブチルパーオキシアゼレート、ジ- t -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2- t -

ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシイソプロピルマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。

【0092】これらのうち、より好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、及び*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0093】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足するためには、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得るための分解温度よりも低い半減期10時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0094】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、*a*-*a'*-ビス(*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルパーオキシクメン、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾ及びジアゾ化合物等が挙げられる。

【0095】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つためには、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

【0096】これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.01~10質量部用いるのが好ましい。

【0097】低分子量重合体C成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、低分子量成分を得るには好ましい。

【0098】溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、

トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコールまたはベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエンまたはクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70~230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30~400質量部で行うのが好ましい。

【0099】さらに、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

【0100】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、その他下記の重合体を添加することも可能である。

【0101】例えば、ポリスチレン、ポリ-*p*-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【0102】本発明のトナーには、正帯電性または負帯電性を保持させるために、荷電制御剤を含有させることが好ましい。

【0103】トナーを正帯電性に制御するものとして下記の物質が挙げられる。

【0104】例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）；高級脂肪酸

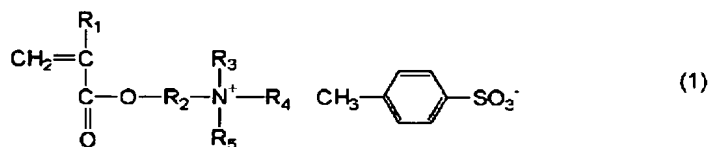
の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物がある。これらを単独或いは２種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩、イミダゾール化合物が好ま

しく用いられる。

【0105】また、下記一般式（１）で示される構成単位からなる単重合体、または、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正帯電性荷電制御樹脂として用いることができる。この正帯電性制御樹脂は、単独で用いても、上記荷電制御剤と併用して用いても良い。

【0106】

【化１】



【0107】上記一般式（１）中の R_1 は、水素原子またはメチル基であり、 R_2 は、アルキレン基であり、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれアルキル基である。

【0108】また、トナーを負帯電性に制御するものとして下記の物質が挙げられる。

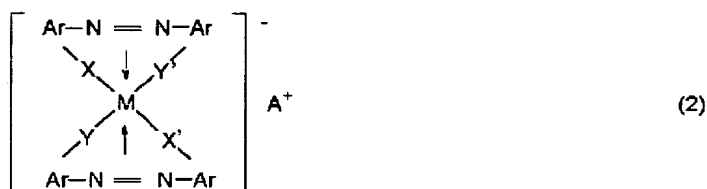
【0109】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸金属錯体、芳香族ジ

カルボン酸金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0110】また、次に示した一般式（２）で表されるアゾ系金属化合物が好ましい。

【0111】

【化２】



【0112】上記一般式（２）中の、 M は配位中心金属を表し、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Mn 、及び Fe からなるグループより選択される金属であり、 Ar は、フェニル基、ナフチル基の如きアリール基であり、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン元素、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数１乃至１８のアルキル基、炭素数１乃至１８のアルコキシ基が挙げられる。 X 、 X' 、 Y 及び Y' は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{NR}-$ （ R は炭素数１乃至４のアルキル基）である。 A^+ はカチオンを示し、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウ

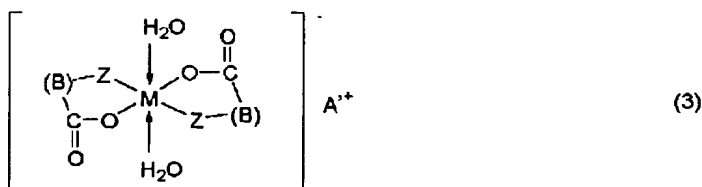
ムイオン、アンモニウムイオンまたは脂肪族アンモニウムイオンを示す。

【0113】特に中心元素としては、 Fe または Cr が好ましく、アリール基の有する置換基としては、ハロゲン元素、アルキル基、アニリド基が好ましい。また、カウンターイオンの異なる金属化合物の混合物も好ましく用いられる。

【0114】また、次に一般式（３）で表される塩基性有機酸金属化合物も好ましい。

【0115】

【化３】



【0116】上記一般式（３）中の、 M は配位中心金属を表し、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Ti 、 Zr 、 Zn 、 Si 、 B または Al を示す。

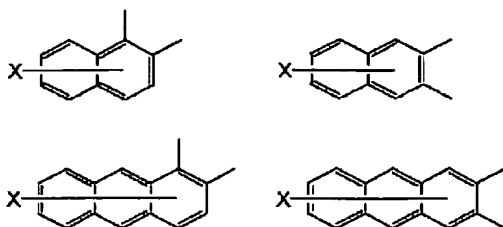
【0117】

【化４】

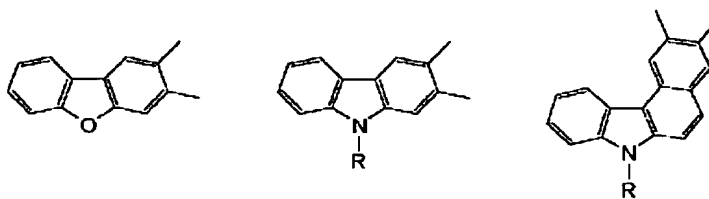
(B) は、



(アルキル基、アニリド基、アリール基、ハロゲン元素、ニトロ基の如き置換基を有しても良い)



(Xは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはアルキル基を示す)



【0118】A' ⁺はカチオンを示し、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、または脂肪族アンモニウムイオンを示す。Zは—O—または、—COO—である。

【0119】特に中心金属Mとしては、Fe、Cr、Si、ZnまたはAlが好ましく、(B)のベンゼン環及びナフタレン環が好ましく有する置換基としてはアルキル基、アニリド基、アリール基、ハロゲン元素が好ましく、カウンターイオンA' ⁺としては、水素イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオンが好ましい。

【0120】荷電制御剤及び荷電制御樹脂をトナーに含有させる方法として、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤及び荷電制御樹脂の使用量は結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0121】また、本発明においては、離型性を向上させるため、ワックス類を含有させることが良い。好ましくは融点が70乃至165℃のワックスで、その具体例としてはパラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシュワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体や、ポリオレフィンワックス及びその誘導体で、その誘導体には、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、アルコール

ワックス、脂肪酸ワックス、エステルワックス、天然ワックスも用いられる。

【0122】中でも好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラ触媒・メタロセン触媒を用いて重合した低分子量のポリオレフィン及びこの時の副生成物、高分子量のポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量のポリオレフィン、一酸化炭素・水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素から得られる如き炭化水素系ワックス、脂肪酸エステル、酸アミドワックス、エステルワックス或いはモンタン系誘導体である。また、脂肪酸等の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0123】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化(例えば、融液晶析及び結晶ろ別)等を利用して、ワックスを分子量により分別したワックスも好ましい。また、分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。

【0124】上記ワックスを本発明の結着樹脂に含有させた場合、分散性が良好になり、良好な定着性、耐オフセット性を達成できる。

【0125】これらのワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.5乃至15質量部であることが好ましく、さらに好ましくは1乃至8質量部である。0.5質量部未満の場合、ワックスを添加した効果が得られず、また、15質量部を超える場合、トナー粒子中において、分散性が悪化し、現像性が悪化する。

【0126】本発明において用いられるワックスは、トナー製造に際し、予め重合体成分中に添加・混合しておくこともできる。その場合は、重合体成分の調製時に、ワックスと高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した後、低分子重合体溶液と混合する方法が好ましい。これによりミクロな領域での相分離が緩和され、高分子量成分の再凝集が制御され、低分子重合体との良好な分散状態も得られる。

【0127】本発明のトナーに使用できる着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が挙げられる。例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ペンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。

【0128】これらは、定着画像の光学濃度を維持するため、必要な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対して、0.1乃至20質量部、好ましくは0.2乃至10質量部の添加量が良い。同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対して、0.1乃至20質量部、好ましくは0.2乃至10質量部の添加量が良い。

【0129】本発明のトナーにおいて、着色剤として、磁性体を用い、磁性トナーとして使用することもできる。

【0130】本発明に用いられる磁性体としては、マグネタイト、フェライトの如き磁性酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面或いは内部にケイ素元素を含有するものが好ましい。

【0131】また、磁性体の平均粒子径としては、0.05~1.0 μm が好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6 μm 、特に好ましくは0.1~0.4 μm であることが良い。

【0132】本発明においてトナーに含有させる磁性体の量は、結着樹脂100質量部に対して10~200質量部、好ましくは20~170質量部、さらに好ましくは30~150質量部である。

【0133】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0134】本発明に用いられるシリカ微粉末は、窒素吸着によるBET法による比表面積が30 m^2/g 以上、特に50~400 m^2/g の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.01~8質量部、好ましくは0.1~5質量部使

用するのが良い。

【0135】また、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシラン化合物、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【0136】本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。

【0137】例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラー定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

【0138】例えば滑剤としては、テフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。流動性付与剤としては、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等が挙げられ、中でも疎水性のものが好ましい。導電性付与剤としては、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等が挙げられる。またさらに、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0139】また、近年はトナー粒径の小粒径化が進んでおり、高精細・高画質の画像を得るという観点から、トナーの重量平均粒径が10 μm 以下であることが好ましい。特に重量平均粒径6.0 μm 以下のトナーにおいてはその効果は顕著であり、極めて高精細な画像が得られる。重量平均粒径が3.0 μm 以上であるとき、十分な画像濃度が得られて好ましい。一方でトナーの低温定着性や小粒径化が進むと流動性や保存性が悪化し易くなるが、本発明のトナーは、過度の可塑効果を抑えられ、耐ブロッキング性、流動性に優れ、現像器やクリーナー内の耐久により生じるトラブルが抑制される。

【0140】本発明のトナーの重量平均粒径は、測定装置としては、コールターマルチサイザー11E（コールター社製）を用いる。電解液は、ISOTON（R）-11（1%塩化ナトリウム水溶液、コールターサイエンティフィックジャパン社製）を用いて測定する。測定方法としては、前記電解水溶液100~150 mL 中に分散剤として、界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を、0.1~5 mL 加え、さらに測定試料を2~20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置により、体積、個数を測定して、重量平均粒径を算出する。

【0141】重量平均粒径が、6.0 μm より大きい場

合には、 $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2\sim60\mu\text{m}$ の粒子を測定し、重量平均粒径 $3.0\sim6.0\mu\text{m}$ の場合は、 $50\mu\text{m}$ アパーチャーを用い、 $1\sim30\mu\text{m}$ の粒子を測定し、重量平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 未満の場合には、 $30\mu\text{m}$ アパーチャーを用い、 $0.6\sim18\mu\text{m}$ の粒子を測定する。

【0142】本発明のトナーは、キャリアを併用して二成分現像剤として用いることができ、二成分現像剤に用いる場合のキャリアとしては、従来から知られているものが全て使用可能であるが、具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物の平均粒径 $20\sim300\mu\text{m}$ の粒子が使用できる。

【0143】また、それらキャリア粒子表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂の如き樹脂を付着または被覆させたものが好ましく使用される。

【0144】本発明のトナーを作製するには、結着樹脂、ワックス及びその他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような熱混練機を用いて熔融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、さらに必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることができる。

【0145】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルビンミキサー（太平洋機工社製）；レーディグミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型

<重合体Aの製造例A-1>

スチレン	79.8質量部
アクリル酸n-ブチル	20.0質量部
マレイン酸モノブチル	0.2質量部
2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン	0.8質量部

4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し 120°C に昇温させた後、上記各成分を4時間かけて滴下した。さらにキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた重合体をA-1とする。得

<重合体Aの製造例A-2>

製造例A-1において、

スチレン	79.4質量部
アクリル酸n-ブチル	19.8質量部
アクリル酸	0.8質量部
2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン	

押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシュール、マイクロンクラッシュファイアー、スぺディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日新エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス(ATP)、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパーションセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（榎野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0146】

【実施例】以下、具体的実施例をもって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0147】

得られた重合体A-1は、 $K_a=8.63\times10^4$ 、ピーク分子量10万、 $M_w/M_n=3.2$ 、 $T_g=60^{\circ}\text{C}$ であった。

【0148】

1. 0質量部

に変えた以外は製造例A-1と同様に重合体A-2を得 =60℃であった。
た。得られた重合体A-2は、 $Ka=8.99 \times 10^3$ 、ピーク分子量20万、 $Mw/Mn=3.3$ 、 Tg

【0149】

<重合体Aの製造例A-3>

製造例A-1において、

スチレン 79.4質量部
アクリル酸n-ブチル 19.8質量部
メタクリル酸 2.0質量部
2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン

1. 2質量部

に変えた以外は製造例A-1と同様に重合体A-3を得 =60℃であった。
た。得られた重合体A-3は、 $Ka=4.32 \times 10^3$ 、ピーク分子量30万、 $Mw/Mn=3.1$ 、 Tg

【0150】

<重合体Aの製造例A-4>

製造例A-1において、

スチレン 80.0質量部
アクリル酸n-ブチル 20.0質量部
2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン

0.8質量部

に変えた以外は製造例A-1と同様に重合体A-4を得 10万、 $Mw/Mn=3.0$ 、 $Tg=60℃$ であった。
た。得られた重合体A-4は、 $Ka=0$ 、ピーク分子量

【0151】

<重合体Aの製造例A-5>

製造例A-1において、

スチレン 64.0質量部
アクリル酸n-ブチル 16.0質量部
メタクリル酸 2.0質量部
2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン

0.8質量部

に変えた以外は製造例A-1と同様に重合体A-5を得 =60℃であった。
た。得られた重合体A-4は、 $Ka=4.32 \times 10^2$ 、ピーク分子量10万、 $Mw/Mn=3.1$ 、 Tg

【0152】

<重合体Aの製造例A-6>

スチレン 72.0質量部
アクリル酸n-ブチル 18.0質量部
メタクリル酸 10.0質量部
2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン

0.8質量部

4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し110℃に昇温させた後、上記各成分を6時間かけて滴下した。さらにキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた重合体をA-6とする。得られた重合体A-6は、 $Ka=8.63 \times 10^2$ 、ピーク分子量10万、 $Mw/Mn=19.8$ 、 $Tg=60℃$ であった。

【0153】上記重合体A-1～A-6の物性を表1に示す。

【0154】<重合体Bの製造例B-1>

スチレン 76.0質量部

アクリル酸n-ブチル 19.0質量部
メタクリル酸グリシジル 5.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド 5.0質量部

4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し、120℃に昇温させた後、上記各成分を4時間かけて滴下した。さらにキシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、このように得られた重合体をB-1とする。得られた重合体B-1は、 $Ka=2.84 \times 10^3$ 、ピーク分子量1万、 $Mw/Mn=2.9$ 、 $Tg=60℃$ であった。

【0155】<重合体Bの製造例B-2>

製造例B-1において、

スチレン	72質量部
アクリル酸n-ブチル	18質量部
メタクリル酸グリシジル	10質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	5質量部

に変えた以外は製造例B-1と同様に重合体B-2を得た。得られた重合体B-2は、 $Ka=1.42 \times 10^3$ 、ピーク分子量1万、 $Mw/Mn=2.8$ 、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0156】<重合体Bの製造例B-3>

製造例B-1において、

スチレン	48質量部
アクリル酸n-ブチル	12質量部
メタクリル酸グリシジル	40質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	5質量部

に変えた以外は製造例B-1と同様に重合体B-3を得た。得られた重合体B-3は、 $Ka=3.55 \times 10^2$ 、ピーク分子量1万、 $Mw/Mn=3.0$ 、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0157】上記重合体B-1～B-3の物性を表1に示す。

【0158】

<低分子量重合体C+重合体A-1の製造例D-1>

重合体A-1	30.0質量部
スチレン	56.0質量部
アクリル酸n-ブチル	14.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	1.4質量部

上記原材料をキシレン200質量部中に4時間かけて滴下した。さらに、キシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた重合体をD-1とする。得られた重合体D-1は、ピーク分子量1.2万、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0159】

<低分子量重合体C+重合体A-2の製造例D-2>

製造例D-1において、

重合体A-2	25.0質量部
スチレン	60.0質量部
アクリル酸n-ブチル	15.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	1.5質量部

に変えた以外は重合体D-1と同様に樹脂D-2を得た。得られた重合体D-2は、ピーク分子量1.2万、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0160】

<低分子量重合体C+重合体A-3の製造例D-3>

製造例D-1において、

重合体A-3	25.0質量部
スチレン	59.2質量部
アクリル酸n-ブチル	14.8質量部
メタクリル酸	1.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	1.5質量部

に変えた以外は製造例D-1と同様に重合体D-3を得

た。得られた重合体D-3は、ピーク分子量1.2万、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0161】

<低分子量重合体C+重合体A-4の製造例D-4>

製造例D-1において、

重合体A-4	25.0質量部
スチレン	60.0質量部
アクリル酸n-ブチル	15.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	1.5質量部

に変えた以外は製造例D-1と同様に重合体D-4を得た。得られた重合体D-4は、ピーク分子量1.2万、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0162】

<低分子量重合体C+重合体A-5の製造例D-5>

製造例D-1において、

重合体A-5	25.0質量部
スチレン	60.0質量部
アクリル酸n-ブチル	15.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	1.5質量部

に変えた以外は製造例D-1と同様に重合体D-5を得た。得られた重合体D-5は、ピーク分子量1.2万、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0163】

<低分子量重合体C+重合体A-6の製造例D-6>

製造例D-1において、

重合体A-6	25.0質量部
スチレン	60.0質量部
アクリル酸n-ブチル	15.0質量部
ジ-tert-ブチルパーオキシド	1.5質量部

に変えた以外は製造例D-1と同様に重合体D-6を得た。得られた重合体D-6は、ピーク分子量1.2万、 $Tg=60^\circ C$ であった。

【0164】〔実施例1〕重合体D-1を95質量部及び重合体B-2を5質量部、ヘンシェルミキサーにて混合後、二軸混練押し出し器にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂1を得た。樹脂物性を表1にまとめた。

結着樹脂1	100質量部
磁性体(平均径0.2μm)	90質量部
炭化水素系ワックス	4質量部
トリフェニルメタンレーキ化合物	2質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、110℃に設定した二軸混練押し出し機によって熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎物をさらに風力分級機で分級し、重量平均粒径7.5μmの分級微粉体(トナー粒子)を得た。

【0165】得られた分級微粉体100質量部に、乾式法で製造された正帯電性疎水性シリカ1.0質量部を加

え、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き150 μ mのメッシュで篩い、トナー1を得た。トナー物性を表2に示す。

【0166】得られたトナー1を用いて、下記の評価試験を行った。

【0167】＜画像評価試験＞市販の複写機GP-605（キヤノン（株）社製）をプロセススピードが1.5倍になるように改造し、常温／常湿環境下（23℃／60%RH）において、印字比率4%のテストチャートを用いて、100,000枚複写し、常温低湿環境下（23℃／5%RH）及び高温高湿環境下（32.5℃／80%RH）の各環境下において、印字比率4%のテストチャートを用いて、それぞれ、50,000枚複写を行い、画像濃度、カブリ、クリーニング不良や融着に伴う画像汚れなどの画像評価を行った。

【0168】画像濃度は、「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて測定した。カブリは、「反射濃度計」（東京電色技術センター社製）を用いて、転写紙の反射濃度とベタ白をコピーした後の転写紙の反射濃度を測定し、その差分をカブリ値とした。

【0169】画像汚れは、得られた画像を目視して観察することにより評価した。

A（優）：全く発生しない。

B（良）：微小な汚れが発生するが実用上問題ない。

C（可）：斑点状、線上の汚れが発生し、発生、消失を繰り返す。

D（悪い）：汚れが発生し、消失しない。

【0170】＜定着評価試験＞市販の複写機NP-6035（キヤノン（株）社製）の定着器を外部に取出し、複写機外でも動作し、定着温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを150mm/secとなるように改造した外部定着器を用い、未定着画像を担持している100g/m²紙を通紙することにより評価を行った。130～180℃の温度範囲で、5℃おきに温調して、各々の温度で未定着画像の定着を行い、得られた画像を4.9kPaの荷重をかけたシルボン紙で往復5回摺擦し、摺擦前後での画像濃度低下率が10%以下になる点を定着開始温度とした。この温度が低いほど定着性に優れている。画像濃度の測定は、マクベス濃度計（マクベス社製）で反射濃度を測定することにより行った（評価環境；23℃、60%RH）。

【0171】＜耐オフセット性評価試験＞上記外部定着器のプロセススピードを150mm/secに改造し、未定着画像を通紙することにより耐オフセット性試験を評価した。評価に際し、定着ローラー温度を180～240℃おきに温調して、定着ローラーにトナーがオフセットした温度をオフセット温度とした（評価環境；23℃、60%RH）。

【0172】＜耐ブロッキング性評価試験＞トナー20gをプラスチックカップに入れ、50℃の恒温槽に5日

間放置し、その後のトナー状態を目視にて評価する。ランク分けは以下の通りである。

A（優）：塊は見られずさらさらしている。

B（良）：多少の凝集はみられるがすぐほぐれる。

C（可）：ダマがみられるが簡単にほぐれる。

D（悪い）：塊がみられ、容易にはほぐれない。

【0173】これらの画像評価、定着評価、耐オフセット性評価、耐ブロッキング性評価結果を表3にまとめた。

【0174】〔実施例2〕重合体D-2を90質量部及び重合体B-1を10質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂2を得た。

【0175】実施例1において、結着樹脂1を上記結着樹脂2に変更する以外は同様にし、トナー2を得た。このトナー2について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0176】〔実施例3〕重合体D-3を95質量部及び重合体B-1を5質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂3を得た。

【0177】実施例1において、結着樹脂1を結着樹脂3に変更する以外は同様にし、トナー3を得た。このトナー3について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0178】〔比較例1〕重合体D-4を90質量部及び重合体B-1を10質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂4を得た。

【0179】実施例1において、結着樹脂1を結着樹脂4に変更する以外は同様にし、トナー4を得た。このトナー4について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0180】〔実施例4〕重合体D-5を95質量部及び重合体B-3を5質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂5を得た。

【0181】実施例1において、結着樹脂1を結着樹脂5に変更する以外は同様にし、トナー4を得た。このトナー4について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0182】〔実施例5〕重合体D-6を90質量部及び重合体B-2を10質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂6を得た。

【0183】実施例1において、結着樹脂1を結着樹脂6に変更する以外は同様にし、トナー6を得た。このトナー6について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0184】〔比較例2〕実施例1において、結着樹脂

1を重合体D-1のみ変更する以外は同様にし、トナー7を得た。このトナー7について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0185】〔実施例6〕重合体D-1を99質量部及び重合体B-3を1質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂8を得た。

【0186】実施例1において、結着樹脂1を結着樹脂8に変更する以外は同様にし、トナー8を得た。このトナー8について、同様の評価を行った。トナー物性につ

いては表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0187】〔比較例3〕重合体D-1を99.5質量部及び重合体B-3を0.5質量部、ヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて200℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂9を得た。

【0188】実施例1において、結着樹脂1を結着樹脂9に変更する以外は同様にし、トナー9を得た。このトナー9について、同様の評価を行った。トナー物性については表2に、評価結果を表3にまとめた。

【0189】

【表1】

重合体A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Ka	8.63×10^4	8.99×10^4	4.32×10^4	0	4.32×10^4	8.63×10^4
ビニ分子重	10万	20万	30万	10万	10万	10万
Mn/Mb	3.2	3.3	3.1	3.9	3.1	19.8
酸価	0.65	6.24	13.9	0	139	65
重合体B	B-1	B-2	B-3			
Kb	2.84×10^4	1.42×10^4	3.55×10^4			
ビニ分子重	1万	1万	1万			
Mn/Mb	2.9	2.8	3.0			

【0190】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6	比較例3
D/B (質量比率)	85/5	90/10	86/6	83/10	86/6	80/10	100/0	88/1	98.5/0.5
A/B (質量比率)	85.1/14.9	89.2/30.8	82.8/17.4	0/100	82.8/17.4	89.2/30.8	100/0	98.7/3.3	98.4/1.8
C/(A-B) (質量比率)	69.6/33.6	87.5/32.5	71.2/28.8	60/10	71.2/28.8	87.5/32.5	70/30	88.3/30.7	69.6/30.4
Ka × Kb	1.23×10^9	2.55×10^9	1.23×10^9	0	1.53×10^9	1.23×10^9	0	3.03×10^9	3.06×10^9
Ka/Kb	89.7	5.17	1.52	0	1.22	0.008	0	243	243
(MnA/Ka) × (MnB/Kb)	8.13	78.4	2.49	—	0521	819	—	32.7	32.7
トナー酸価 (mEq/g)	0.1	1.2	8.9	0	30	14.9	1.4	0.1	0.1
THF不溶分 (質量%)	20	18	30	0	28	25	0	10	5
Mn	4800	5000	5000	5200	4800	4700	5200	5200	5200
Mw	80000	70000	72000	75000	65000	88000	75000	75000	75000
Mw/Mn	12.5	14.0	14.4	14.4	15.5	14.5	14.4	14.4	14.4
トナーTg (℃)	58	58	58	58	58	58	58	58	58

【0191】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6	比較例3
耐付着性	240	240	240	200	240	240	200	230	210
定着性	130	130	130	140	135	135	140	135	140
耐保存性	23℃/60%RH	画像濃度	1.45	1.45	1.46	1.40	1.41	1.42	1.40
		かぶり	0.36	0.30	0.56	0.46	0.89	0.97	0.49
		画像汚れ	A	A	A	C	A	A	C
	32.5℃/80%RH	画像濃度	1.40	1.40	1.41	1.05	1.30	1.31	1.10
		かぶり	0.28	0.25	0.44	0.36	0.68	0.64	0.37
		画像汚れ	A	A	A	D	B	B	D
	23℃/5%RH	画像濃度	1.44	1.44	1.45	1.30	1.35	1.35	1.28
		かぶり	0.55	0.45	0.84	0.67	1.10	1.02	0.50
		画像汚れ	A	A	A	C	A	A	C

【0192】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のトナーは

現像性、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、さらに、高湿下における保存にも耐える優れた

耐久性を備えており、長期にわたって良好な画像の提供が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 小堀 尚邦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 田谷 真明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 CA02 CA04 CA07
CA17 CB03 EA06 EA07 EA10